

熱可塑性エポキシ樹脂の基礎と応用

合同会社 播羊化学研究所
辻村 豊

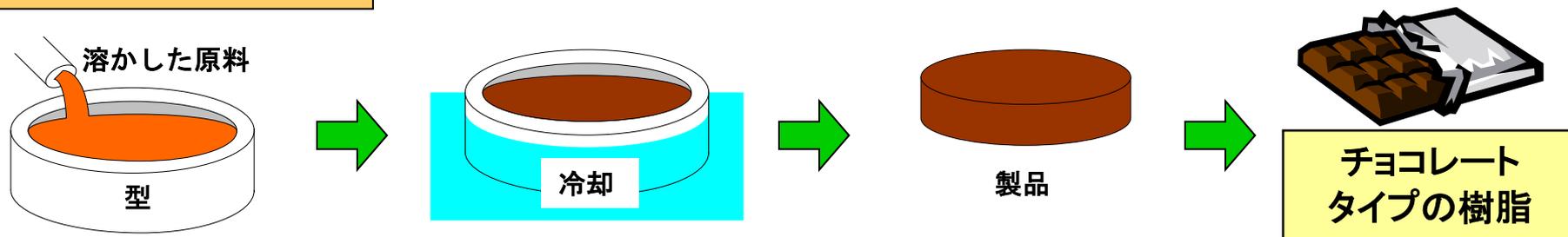
hitsuji8wk@yahoo.co.jp

熱可塑性エポキシ樹脂の基礎と応用

熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂

熱可塑性樹脂

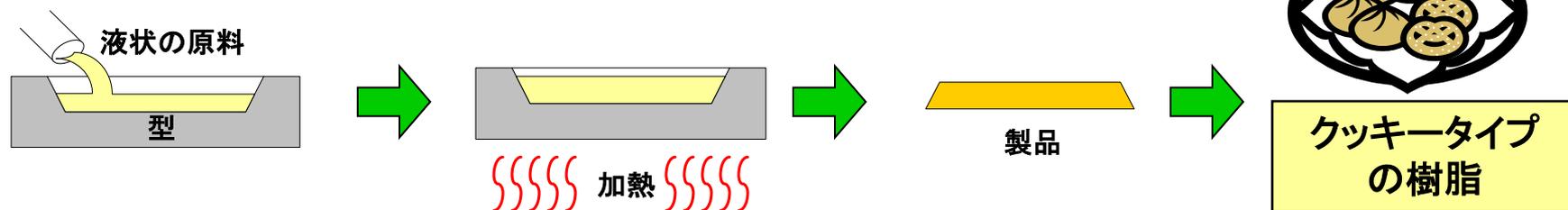
・・・熱を加えると「塑」になる。(柔らかくなる、溶融する)



ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ABS、ナイロンなど

熱硬化性樹脂

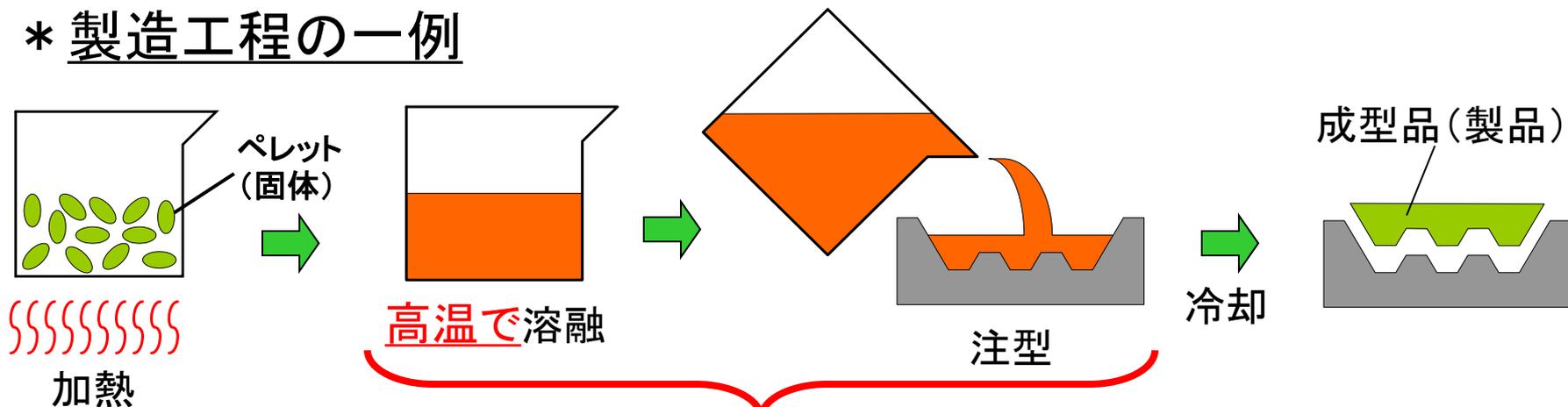
・・・熱を加えると硬くなる。



エポキシ、フェノール、メラミン、シリコーンなど

熱可塑性樹脂・・・熱を加えると「塑」になる。(柔らかくなる)

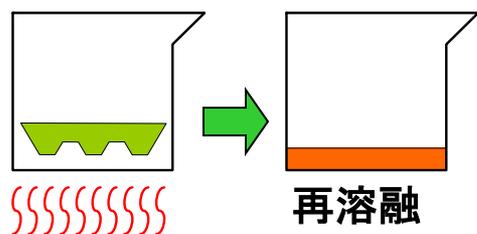
* 製造工程の一例



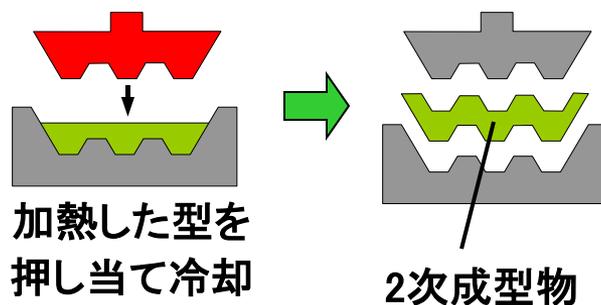
* 成型品の多様性

特別な設備が必要!

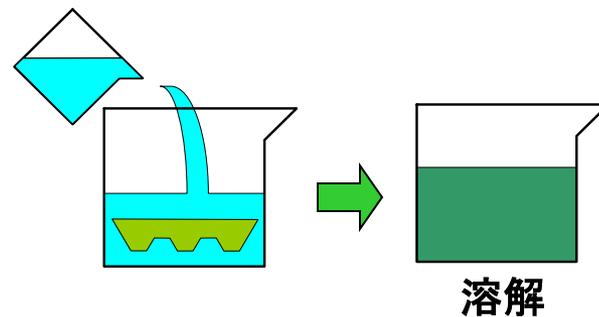
(1) 再加熱すると・・・



(2) 2次加工も可能

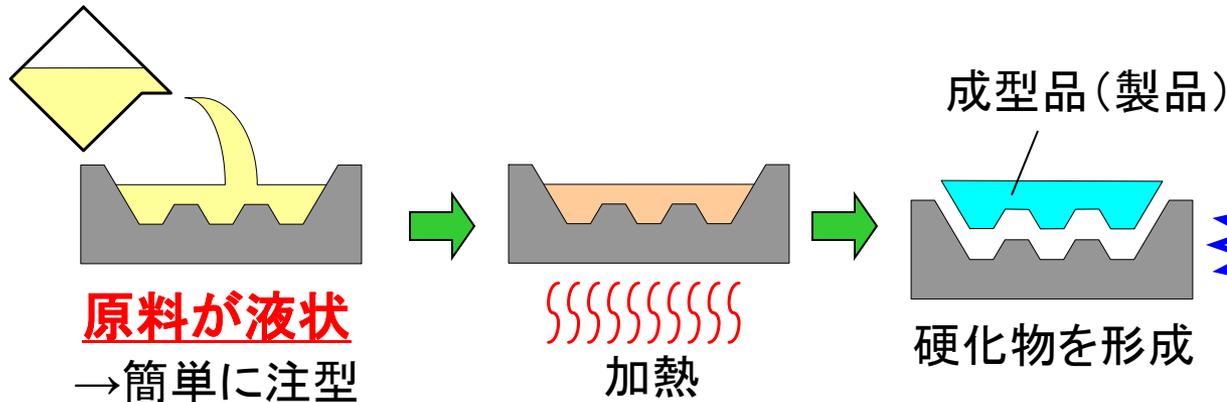


(3) 溶剤を添加すると・・・



熱硬化性樹脂・・・熱を加えると硬くなる。

* 製造工程の一例



特別な設備は不要!

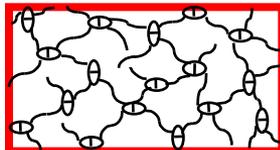
* 特徴

長所

*原料が液状ゆえ容易に成型

→高温溶融しなくてよい

*成型品の分子構造が網目状
(架橋した構造)



→高強度・高耐熱

短所

*多様性に欠ける

→再溶融、2次加工はいずれも不可

→溶剤には溶解しない

再加工、リサイクル、廃棄等を困難に!

熱可塑性樹脂・熱硬化性樹脂の長所

- 熱可塑性樹脂の長所
 - ① 成形物が多様性に富む。
 - ② ①の具体例として、再加熱で熔融可能、リサイクル性・リユース性も高い。
- 熱硬化性樹脂の長所
 - ① 成形前のハンドリングが良い。
 - ② 成形物の製造に特別な設備を必要としない。
 - ③ フィラーやファイバーとの複合化が容易で、様々なコンポジット材料やFRPを生み出している。

熱可塑性エポキシ樹脂は 従来の(熱硬化性)エポキシ樹脂の派生型

(熱硬化性)エポキシ樹脂

熱可塑性エポキシ樹脂

熱可塑性樹脂

熱可塑性エポキシ樹脂

まずは、
従来の（熱硬化性）エポキシ樹脂
について…

エポキシ樹脂



・エポキシ基を持つ化合物
・液状か半固形物



主剤

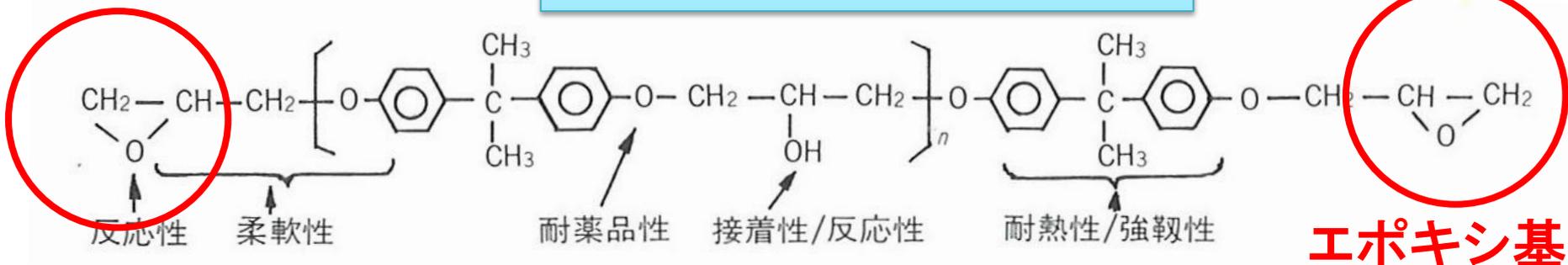


図1.1 ビスフェノールAジグリシジルエーテルの化学構造と構成単位の機能

*高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

硬化剤



エポキシ樹脂と反応して
重合・固化



アミン、
酸無水物など

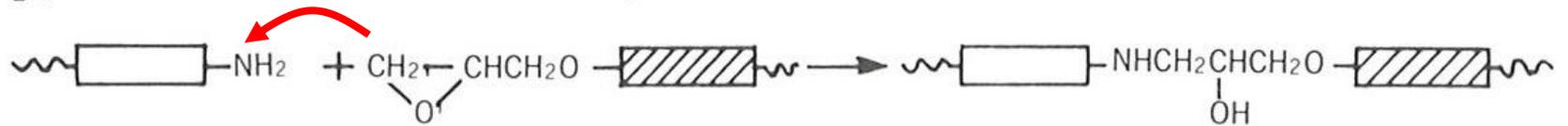


○⇒エポキシ基と反応する部分

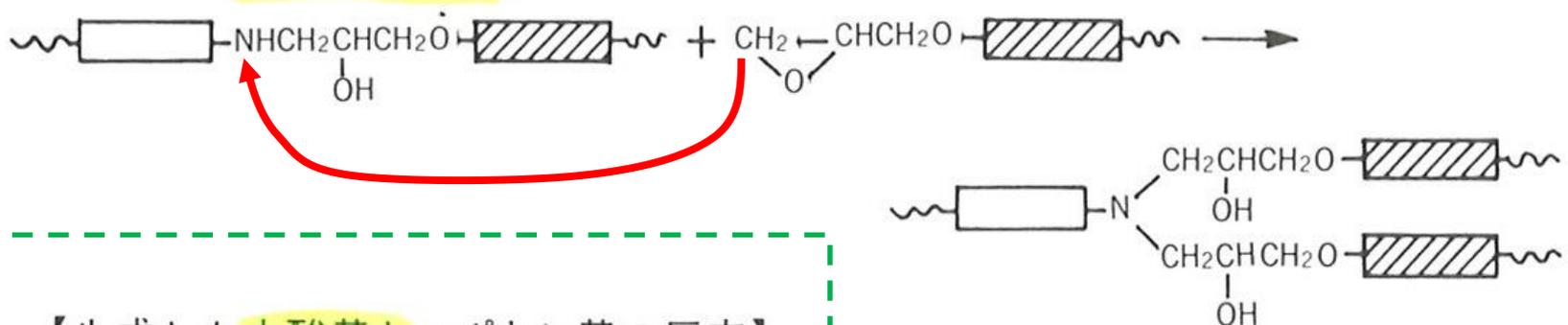
図1.2 硬化剤の化学構造と構成単位の機能

*高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

【第一アミンとエポキシ基の反応】



【生成した第二アミンとエポキシ基の反応】



【生成した水酸基とエポキシ基の反応】

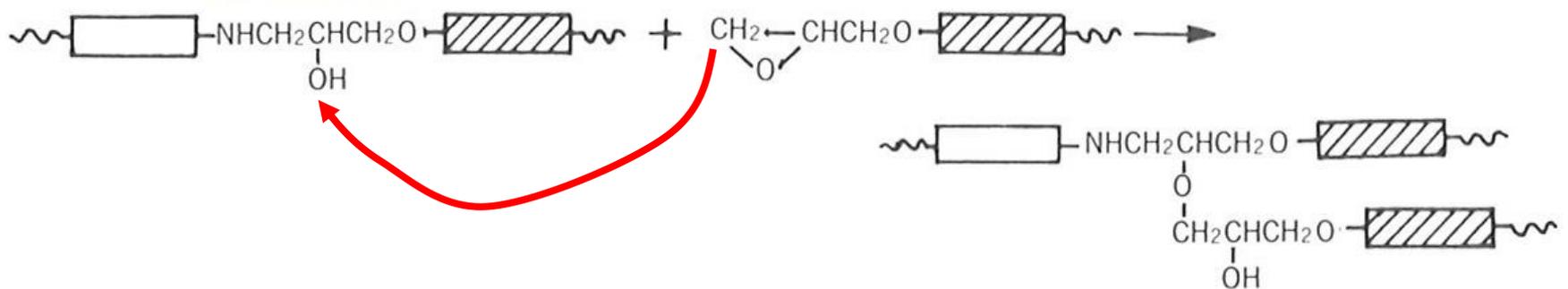
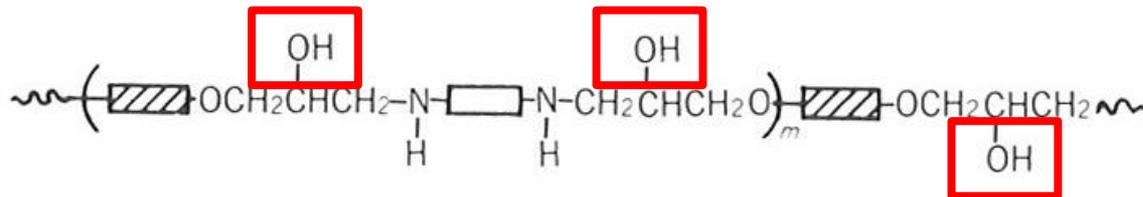


図5.1 ポリアミンによる硬化プロセスの模式的説明図

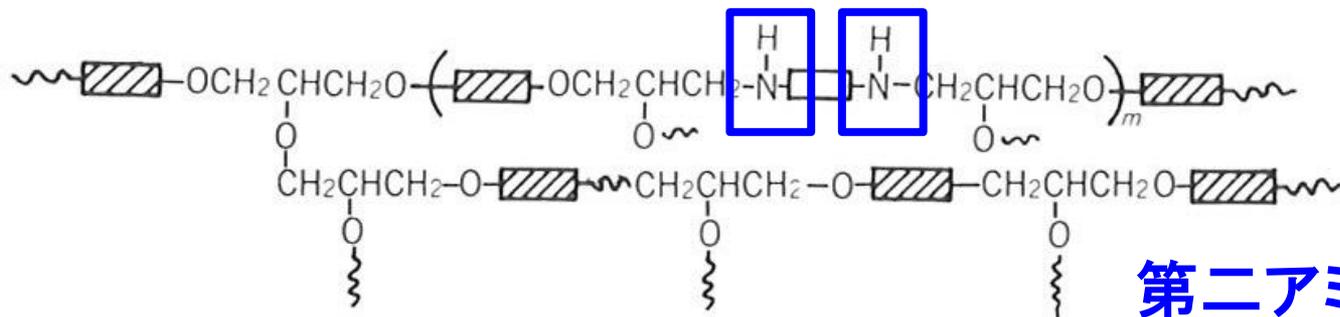
* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

反応には複数のパターンがある



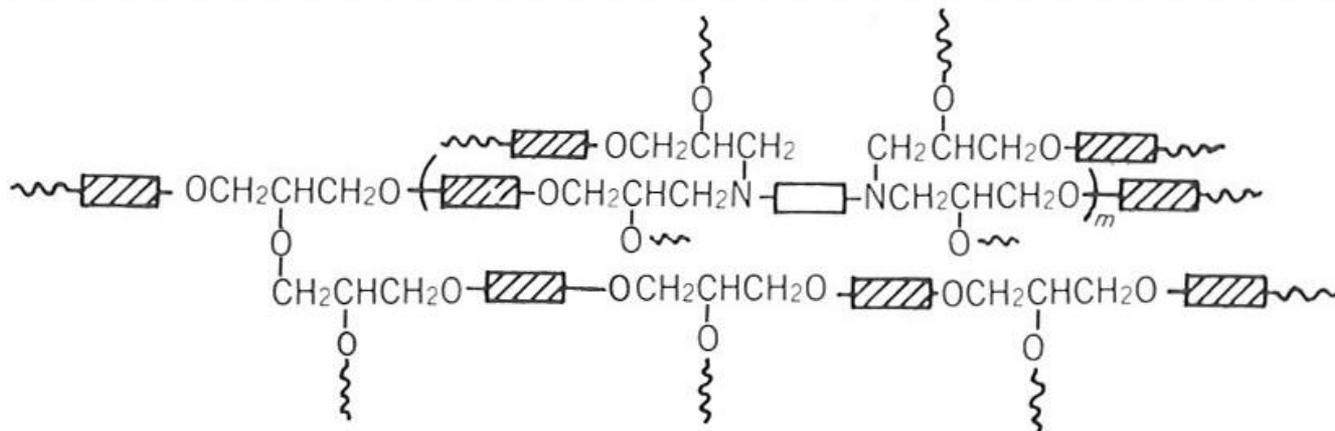
水酸基

(a) 直鎖状生長 ($\bar{M}_n < 3,000$)



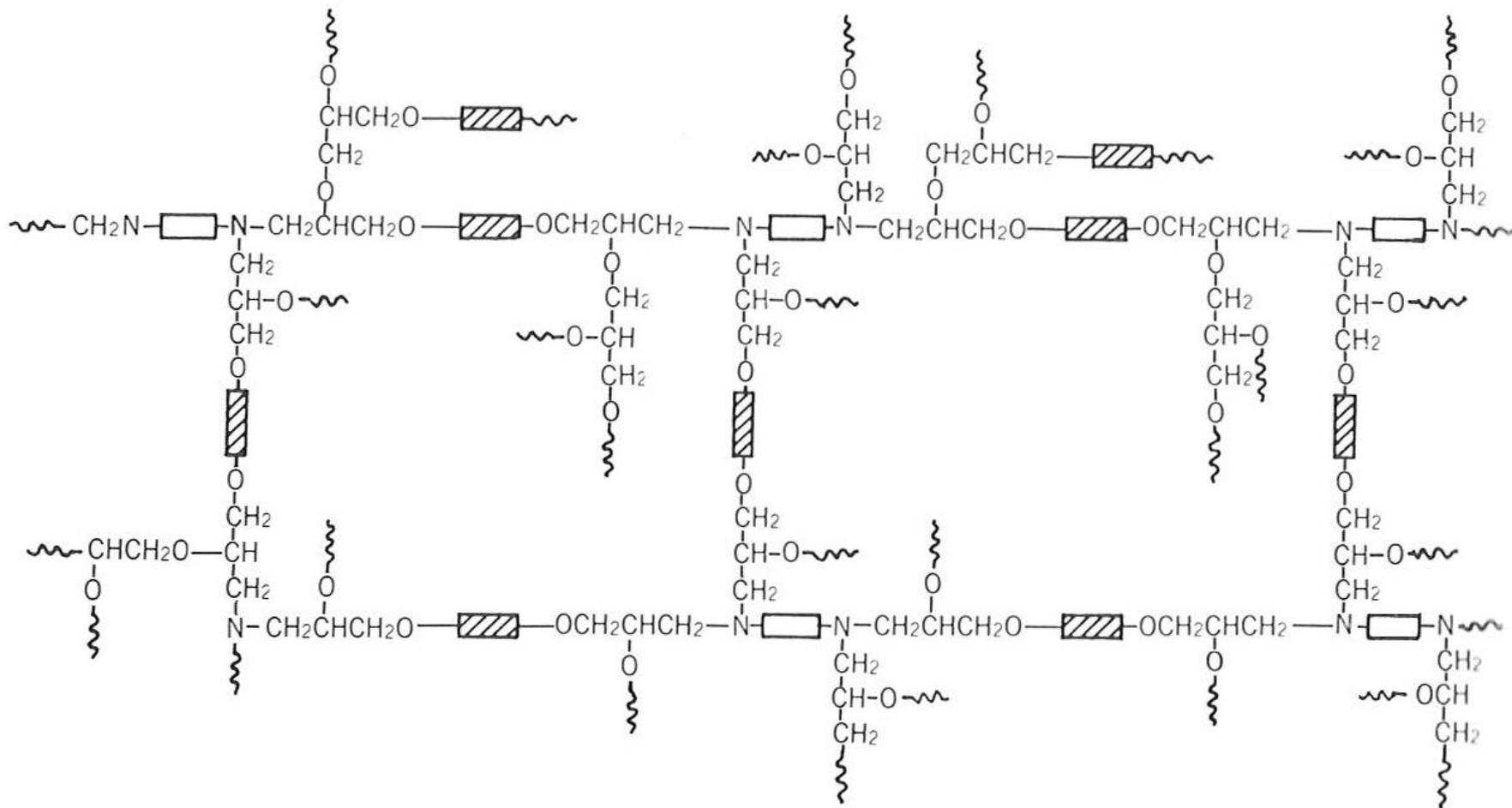
第二アミン

【水酸基への付加】



【第二アミンへの付加】

(b) 枝分れ状生長 ($\bar{M}_n < 10,000$)

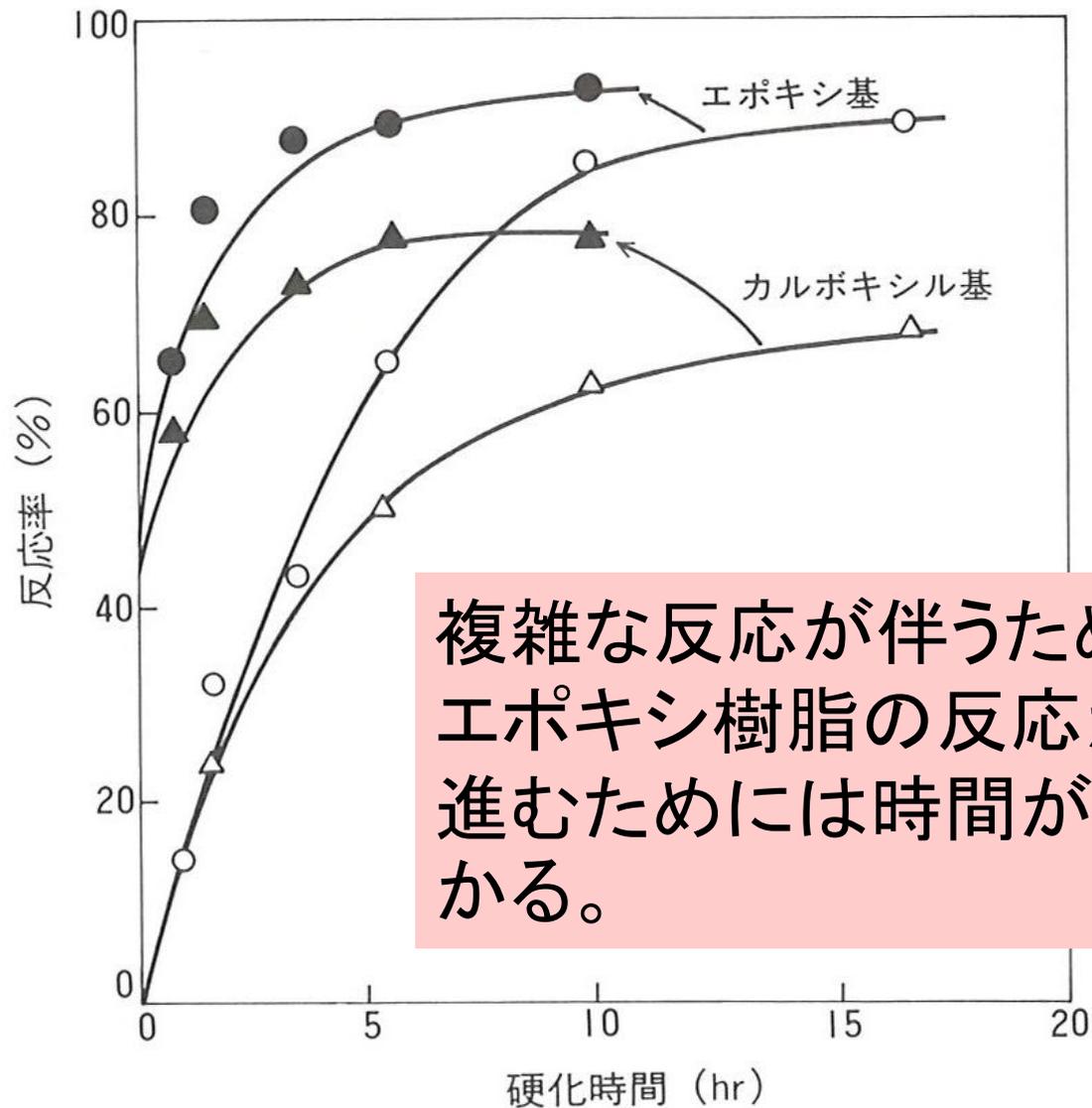


(c) 橋かけ構造の形成

図5.5 BA樹脂/DDM系における硬化構造形成のプロセス⁷⁾

3次元方向へ複雑に反応

* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より



複雑な反応が伴うため、
エポキシ樹脂の反応が
進むためには時間がか
かる。

図5.8 BA樹脂／アゼライン酸系の硬化反応に及ぼす促進剤(BDMA 1phr)の効果(130°C)⁸⁾

耐薬品性

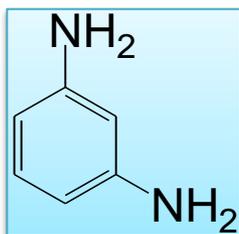
【硬化エポキシ樹脂】

【試験薬品】

【曲げ強さ保持率(%)】

【外観上の変化】

m-PDA
 ・ 14phr
 (・ 85°C × 2 hr
 + 150°C × 4 hr)



DDS
 ・ 20phr
 (・ 85°C × 2 hr
 + 200°C × 2 hr)

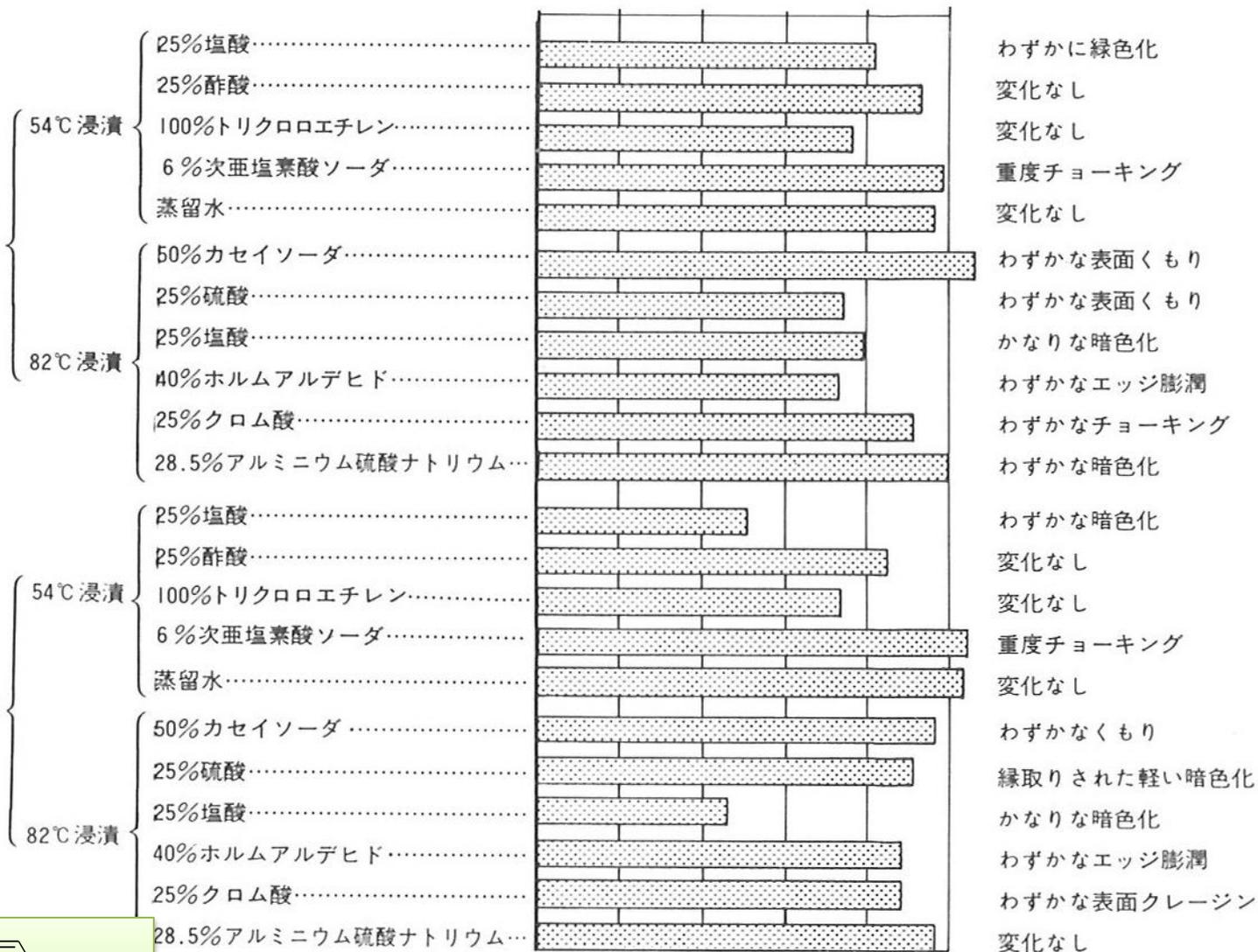
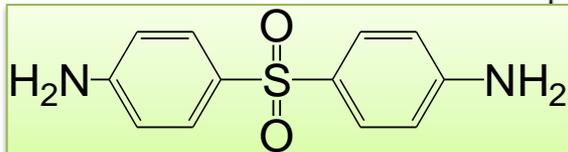


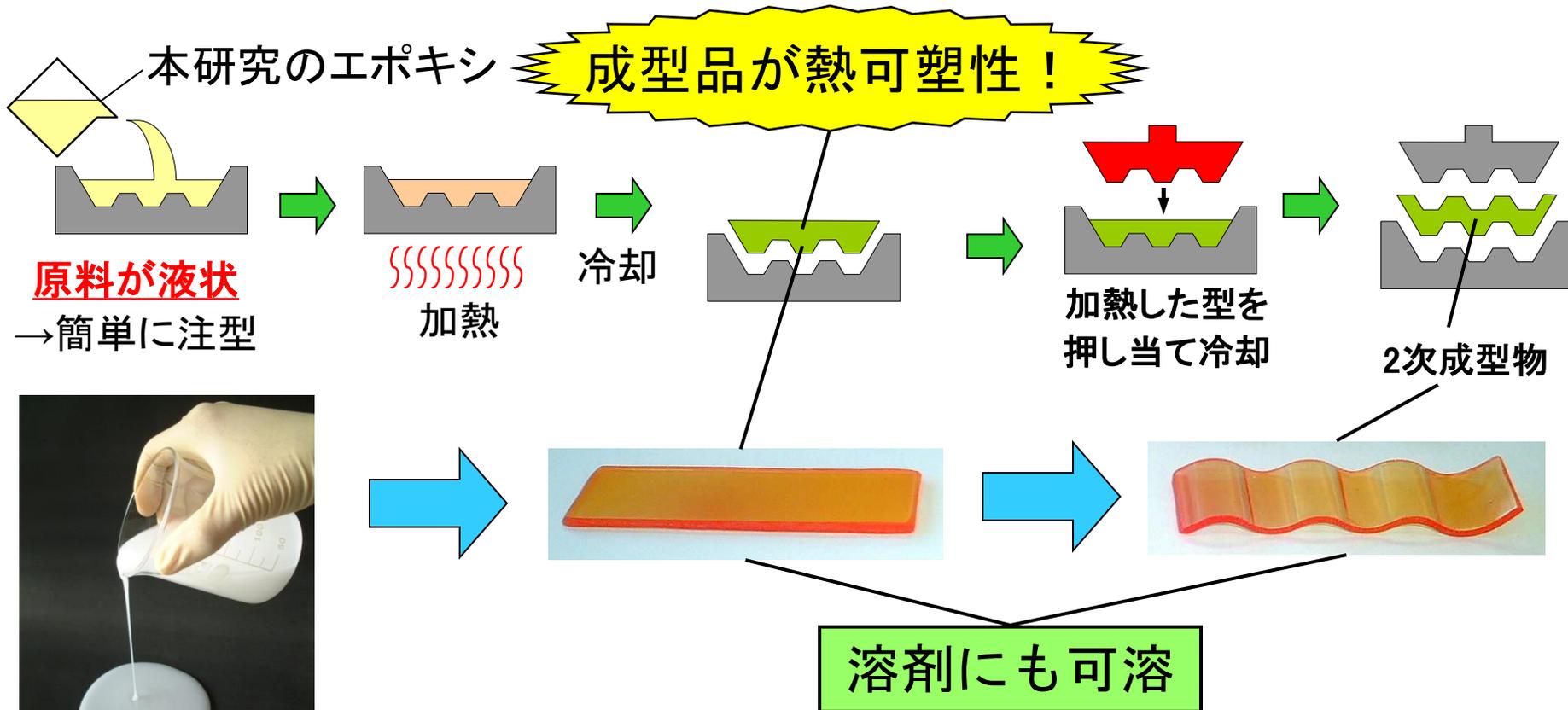
図2.22 BA樹脂硬化体の耐薬品性¹⁶⁾

* 高分子刊行会「入門エポキシ樹脂」より

エポキシ樹脂は複雑な反応により、
強固な構造となるため、
高い機械的強度や耐薬品性に優
れた硬化物物性が期待できる。
ただし、脆くなることもある。

熱可塑性エポキシ樹脂について

エポキシ=熱硬化性樹脂のはずが・・・



常識を覆す画期的な樹脂！

常識を覆す！画期的な樹脂①

日経産業新聞

化学工業日報

2009年(平成21年)
9月15日 火曜日

日刊自動車新聞

成型工程と形状の修整工程



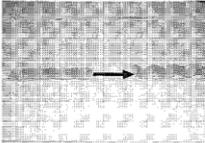
新型エポキシ樹脂

化学品メーカーのナガセケムテックス（大阪市、岡本一社）は、複雑な形状で強度が高いプラスチック部品を作る新素材「熱可塑性エポキシ樹脂」を開発した。原料をセ氏六十度で温めるだけで、型に流し込み、大型の成型機を動かして成形できる。また成形後も加熱すれば形状を修整できる。電子機器部品の成型や建築構造材の現場での補修に様々な分野で活用できるとしている。

成型容易、修整も可能

ナガセケムテックス

加熱60度で液化



開発したのは、熱可塑性のエポキシ樹脂。従来のエポキシ樹脂は、硬化した後に形状を修整することができない。この新型エポキシ樹脂は、成型後に加熱して軟化し、形状を修整できる。従来のエポキシ樹脂は、硬化した後に形状を修整することができない。この新型エポキシ樹脂は、成型後に加熱して軟化し、形状を修整できる。

(C) 日本経済新聞社 無断複製転載を禁じます。

化学工業日報

2009年(平成21年)
9月15日 火曜日

熱可塑性エポキシ樹脂

長瀬産業



シートCFRPをプレス成形することで半球状にも加工できる

熱変形温度が向上し2次加工も

自動車部材向け展開

長瀬産業は、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。従来のエポキシ樹脂は、硬化した後に形状を修整することができない。この新型エポキシ樹脂は、成型後に加熱して軟化し、形状を修整できる。

開発したのは、熱可塑性のエポキシ樹脂。従来のエポキシ樹脂は、硬化した後に形状を修整することができない。この新型エポキシ樹脂は、成型後に加熱して軟化し、形状を修整できる。

環境・安全性優れる

HFC代替 洗浄・希釈向け

住友化学は、環境・安全性に優れたHFC代替洗浄・希釈剤を開発した。従来の洗浄剤は、環境に悪影響を及ぼす。この新型洗浄剤は、環境にやさしい。

比で13億ドル投資

ニッケル原料生産拡大

ケイイニッケル製錬所が、投資総額13億ドルで、新原料生産能力を拡大する。

ナガセケムテックス

自動車部材向け展開

ナガセケムテックスは、熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。従来のエポキシ樹脂は、硬化した後に形状を修整することができない。この新型エポキシ樹脂は、成型後に加熱して軟化し、形状を修整できる。

常識を覆す！画期的な樹脂②

プラスチック

Polyfile

高分子

常識を覆す 熱可塑性エポキシ樹脂と 高強度FRPへの応用

辻村 豊*

エポキシ樹脂は高機能樹脂の代表として知られてきた。設計要件への完全適合に向けて、従来型のエポキシ樹脂を改良した高強度、高弾性率の樹脂が、その需要を伸ばした結果が現れている。また、原料が安価なものであることから、価格も著しく安くなる。しかしながら、その引裂強度が低く、成形加工性が悪くなるなど、デメリットも少なくない。一方で、熱可塑性樹脂は多様な樹脂である。樹脂の種類や組成、成形法によって、高強度、高弾性率を受け継ぐことができる。そこでこの両利点を兼ね備えた高強度、高弾性率の熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。本稿では、その開発の経緯と、その応用について紹介する。

1. 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂とは、一度溶かした後は、再び溶かすことで成形できる樹脂のことである。その溶かしやすさは、樹脂の種類によって異なる。一般的に、樹脂の種類によって、溶かしやすさは異なる。また、樹脂の種類によって、溶かしやすさは異なる。また、樹脂の種類によって、溶かしやすさは異なる。



図1 熱可塑性エポキシ樹脂の製造工程

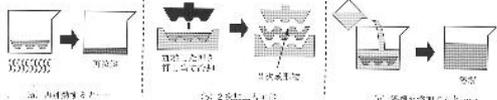


図2 高強度FRPの製造工程

図3 高強度FRPの製造工程

図4

ワンクリック情報ガイド ＜2009年注目技術・製品・装置＞
 詳しい内容については <http://www.nagasechemtex.co.jp/>
 ナガセケムテックス様

熱可塑性エポキシ樹脂の開発



1. はじめに—熱可塑性エポキシ樹脂とは—
 ナガセケムテックス社はエポキシ樹脂が、多量のタイナップを持っているが、全ては“熱硬化性”である。熱硬化性樹脂は、一度溶かした後は、再び溶かすことができない。一方、熱可塑性樹脂は多様な樹脂である。樹脂の種類や組成、成形法によって、高強度、高弾性率を受け継ぐことができる。そこでこの両利点を兼ね備えた高強度、高弾性率の熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。本稿では、その開発の経緯と、その応用について紹介する。

2. 開発経緯
 エポキシ樹脂は高機能樹脂の代表として知られてきた。設計要件への完全適合に向けて、従来型のエポキシ樹脂を改良した高強度、高弾性率の樹脂が、その需要を伸ばした。また、原料が安価なものであることから、価格も著しく安くなる。しかしながら、その引裂強度が低く、成形加工性が悪くなるなど、デメリットも少なくない。一方で、熱可塑性樹脂は多様な樹脂である。樹脂の種類や組成、成形法によって、高強度、高弾性率を受け継ぐことができる。そこでこの両利点を兼ね備えた高強度、高弾性率の熱可塑性エポキシ樹脂を開発した。本稿では、その開発の経緯と、その応用について紹介する。

3. 熱可塑性エポキシ樹脂の特性
 図1に示すように、本開発のポイントは、“原料をリン酸に重合させ”点である。これは従来型のエポキシ樹脂にはない新しい概念である。これは原料がハンドリングのよい液状（熱硬化性樹脂）からスタートし、重合後の成形後は熱可塑性樹脂を呈することを意味する。具体的には、原料樹脂を用い100℃に加熱して熱硬化し、硬化剤を微量添加して、加熱・重合させるだけである。成形には金型でも良いが、重合温度を120℃程度に抑えることもできる。この工程を「現場重合プロセス」と呼ぶ。（※基礎的な開発例等を除く）

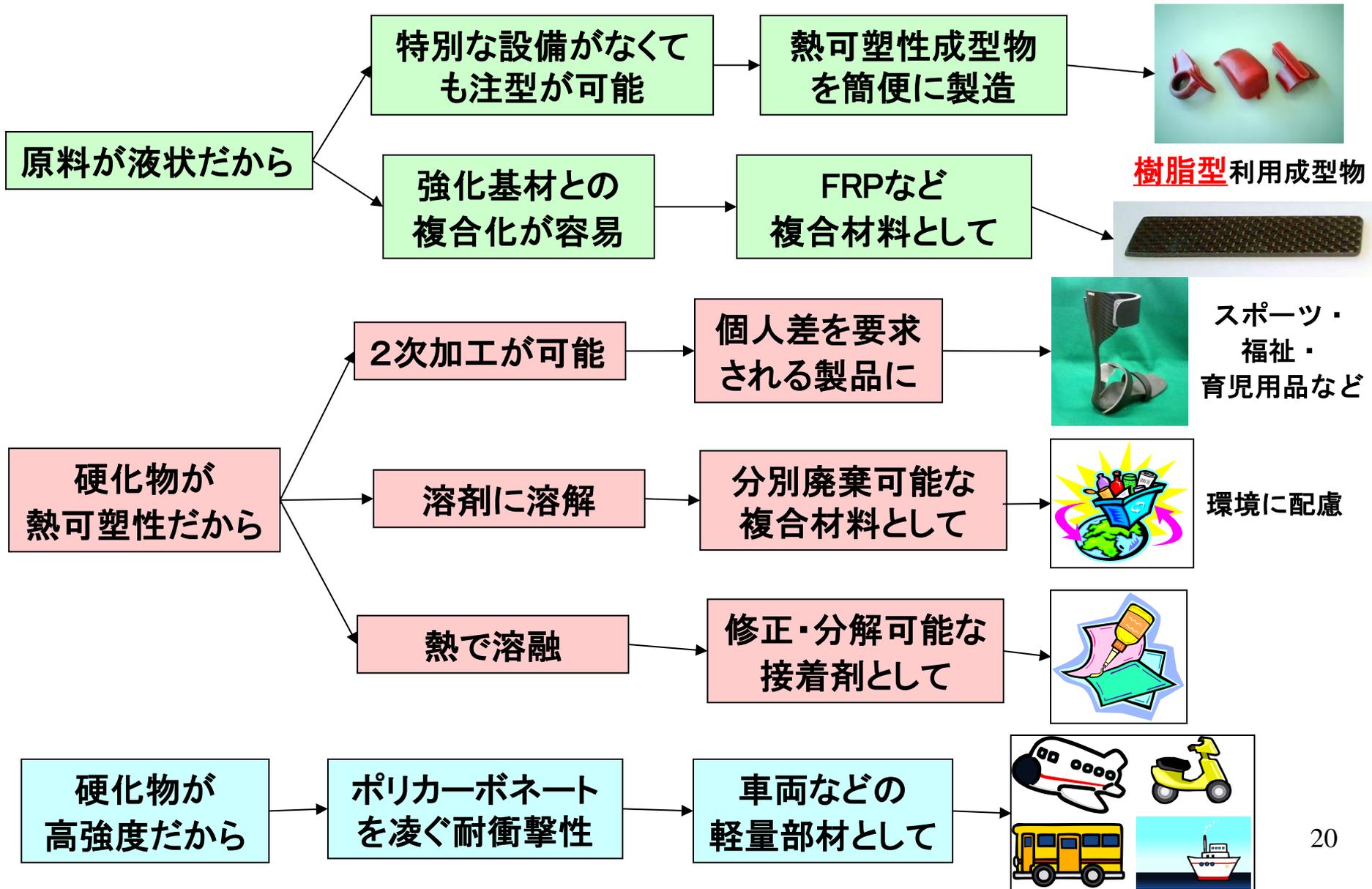
表1 熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂の比較

項目	熱可塑性樹脂	熱硬化性樹脂
成形性	優	劣
再加工性	優	劣
成形時のハンドリング	優	劣
成形後のハンドリング	劣	優
成形後の強度	劣	優
成形後の弾性率	劣	優
成形後の引裂強度	劣	優
成形後の耐衝撃性	劣	優
成形後の耐熱性	劣	優
成形後の耐薬品性	劣	優
成形後の耐老化性	劣	優

Reversing the Common Sense, Thermoplastic Epoxy Resin
 Yutaka TSUJIMURA
 yutaka.tsujimura@ncx.nagase.co.jp
 Nagase ChemteX Corporation

We have developed a new polymerization process using epoxy resins and phenols. In general, the epoxy resin is a conventional thermosetting resin due to generating cross-linking during polymerization. In our new process, an epoxy resin and a phenol are polymerized linearly by a consecutive reaction. As a result, it was found that a (no cross-linking) thermoplastic polymer was formed, because the polymer showed the second moldability and solubility in organic solvents. These features generally derive from the specific structure of thermoplastics. In addition, the polymer has some excellent properties such as flexural strength (130 MPa), fracture toughness (K_{Ic}) (2.0 MPa·m^{1/2}) and Izod impact strength (1100 J/m). We assume that the strong fracture toughness and impact strength arises from the intermolecular forces along the linear long molecular structures. It is expected that the thermoplastic epoxy resin is suitable for reuse, recycling and high strength materials. *Polymer Preprints, Japan 2009, 58, 5505.*

例えばこんな使い方が・・・



新しい樹脂のコンセプト

原料

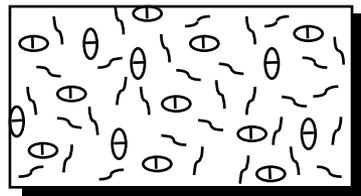
低粘度液状
のモノマー

リニアに
重合

硬化物

- 非架橋で
- 熱変形可能
 - 溶剤に可溶

熱硬化性樹脂
の特徴



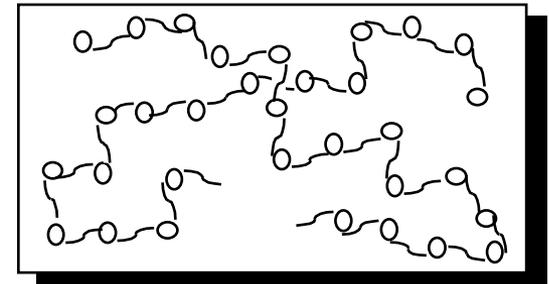
低分子モノマー状態

現場重合



架橋して網目構造

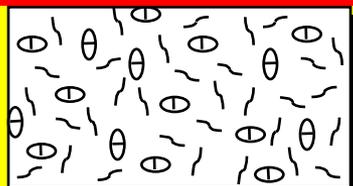
熱可塑性樹脂
の特徴



非架橋でリニア

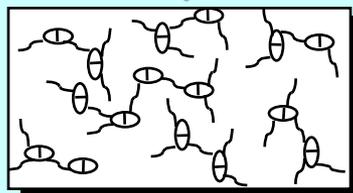
熱可塑性エポキシ樹脂の形態

熱硬化性樹脂



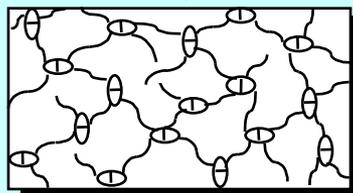
低分子液状。室温で低粘度。

加熱



粗いネットワーク形成によりゲル化。

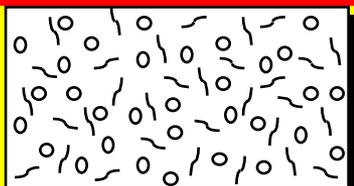
加熱



ネットワーク形成が密になり完全硬化。

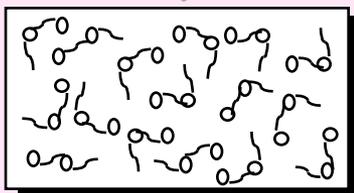
熱可塑性エポキシ樹脂

同じ形態



低分子液状。室温で低粘度。

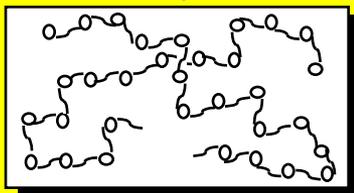
加熱



分子量の増大(オリゴマー化)により室温では固形化。

加熱

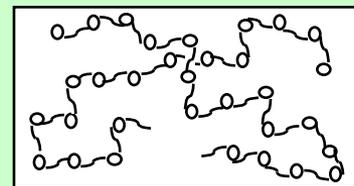
高温では流動性発現。



更なる分子量の増大(直鎖状ポリマー化)。

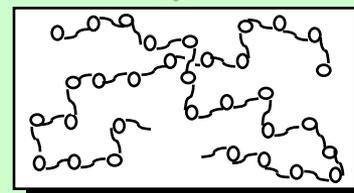
極めて高温では再液状化。

熱可塑性樹脂



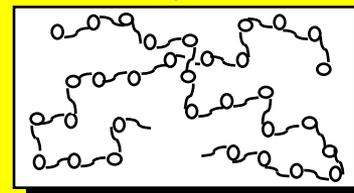
直鎖状ポリマー。室温で固形。

加熱



直鎖状ポリマー

加熱

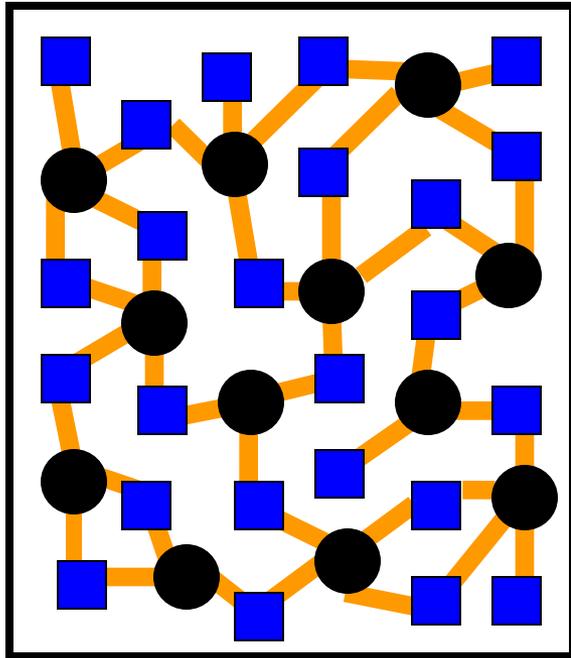


直鎖状ポリマー。

極めて高温では再液状化。

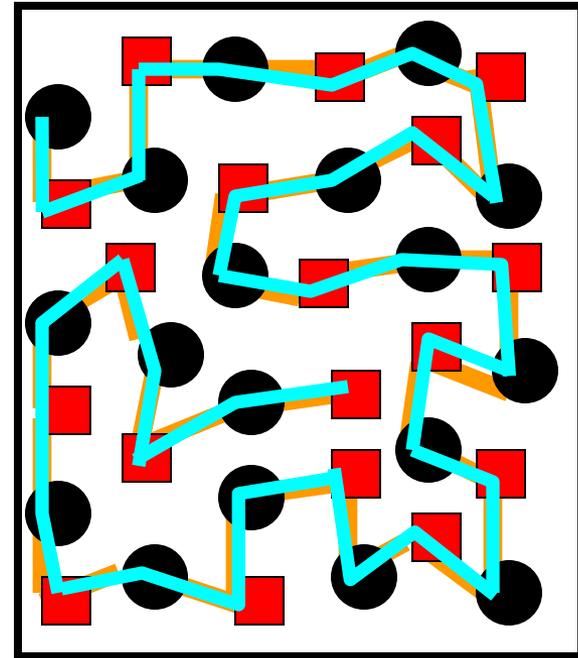
同じ形態

熱硬化型エポキシ樹脂



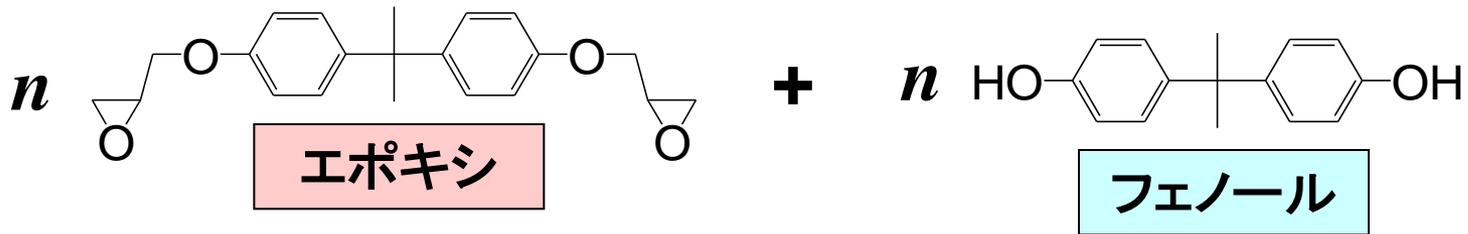
3次元ネットワークを形成

熱可塑エポキシ樹脂

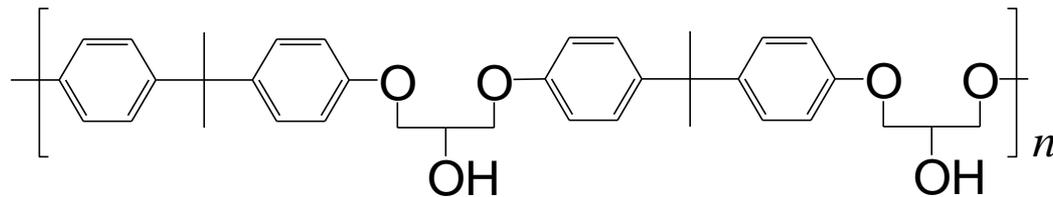


直鎖状の長いポリマーを形成

熱可塑性エポキシ樹脂の重合機構



逐次反応



エポキシとフェノールが交互に導入された
リニアな構造体

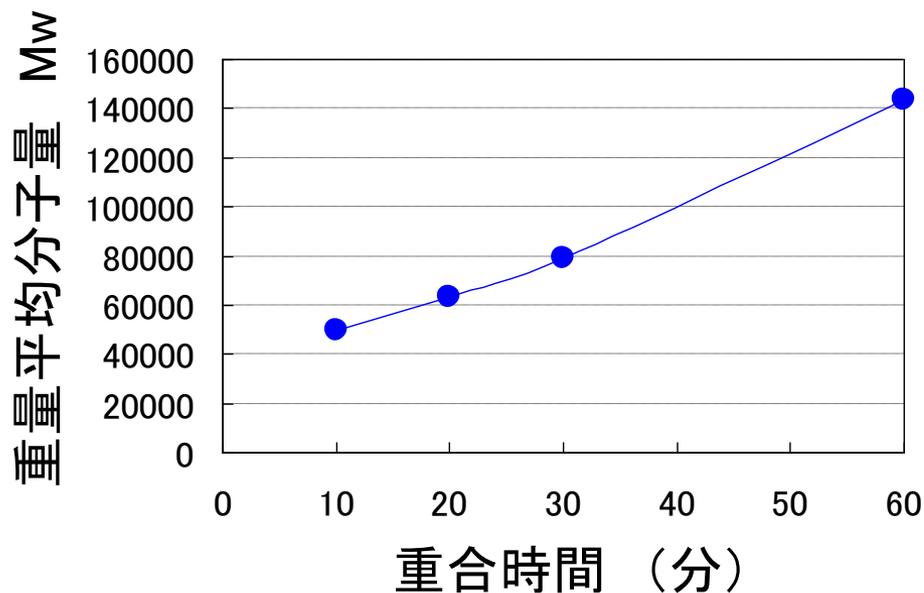
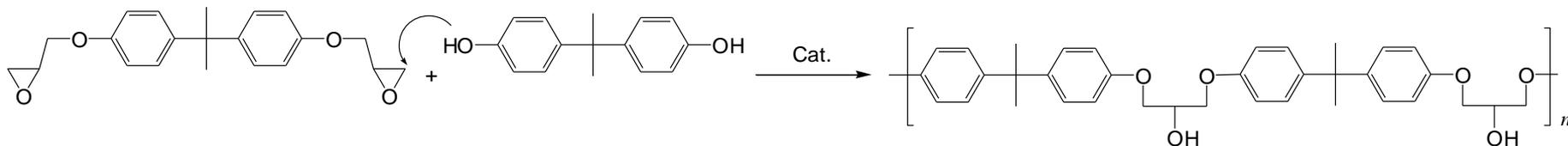
リニアな構造

架橋点なし

硬化物強度が低下?

分子量を大きく
することで対応

熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の分子量



■ 重合後はフェノキシ樹脂と同じ構造
■ 市販のフェノキシ樹脂の分子量は80000程度

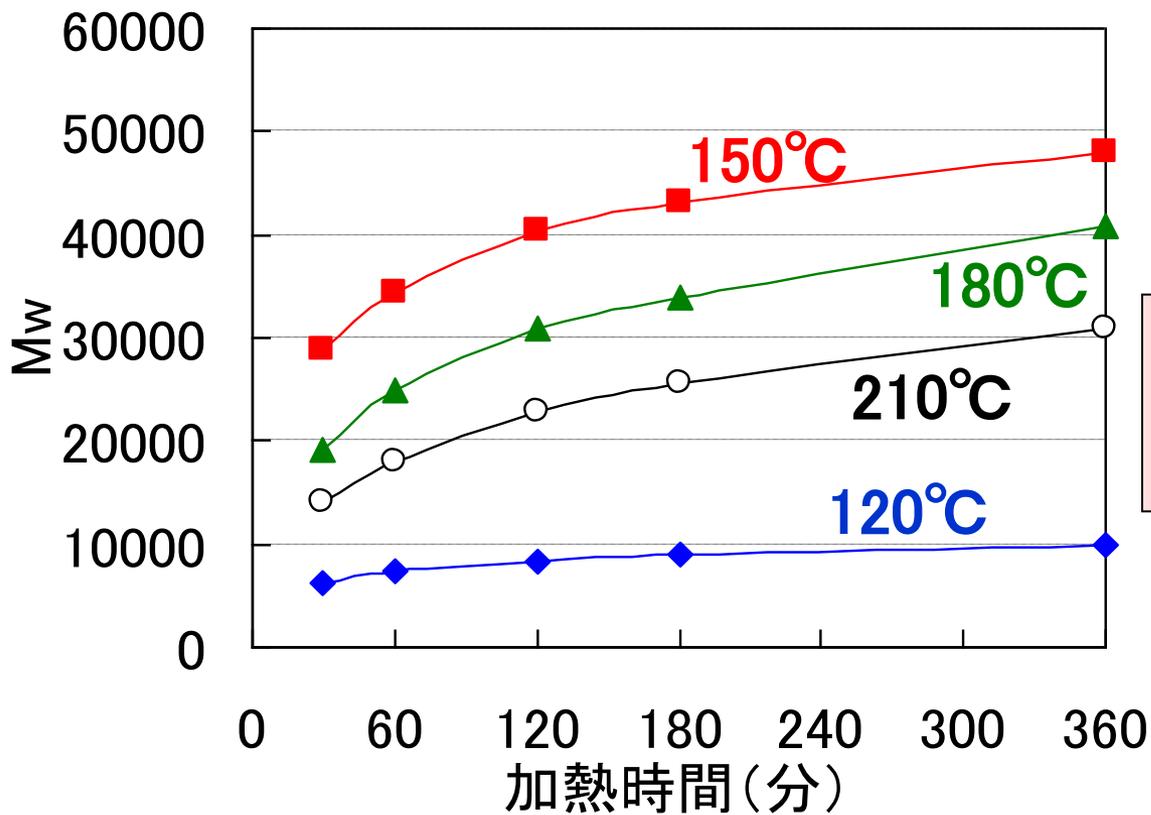
しかし、

■ 熱可塑性エポキシ樹脂硬化物の最終分子量は250000以上にも伸びる

重合時間と重量平均分子量との関係

重合温度とMw

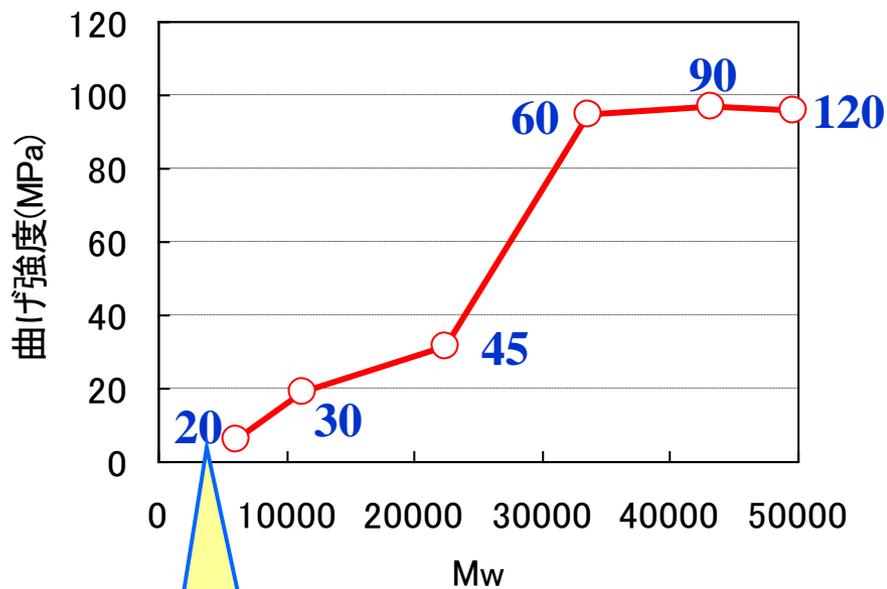
図1 各重合温度とMw



重合には
最適温度があった。

力学的物性の分子量依存性

図1 分子量と曲げ強度



硬化時間

図2 分子量と曲げ弾性率

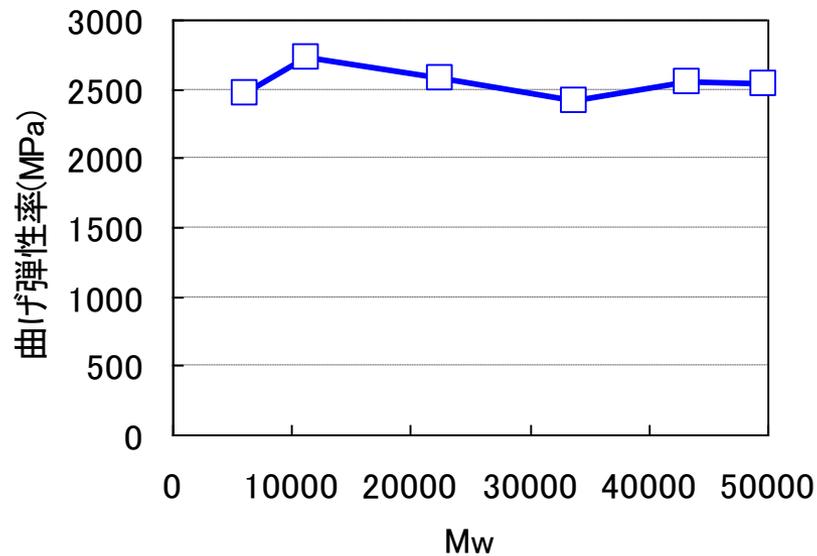
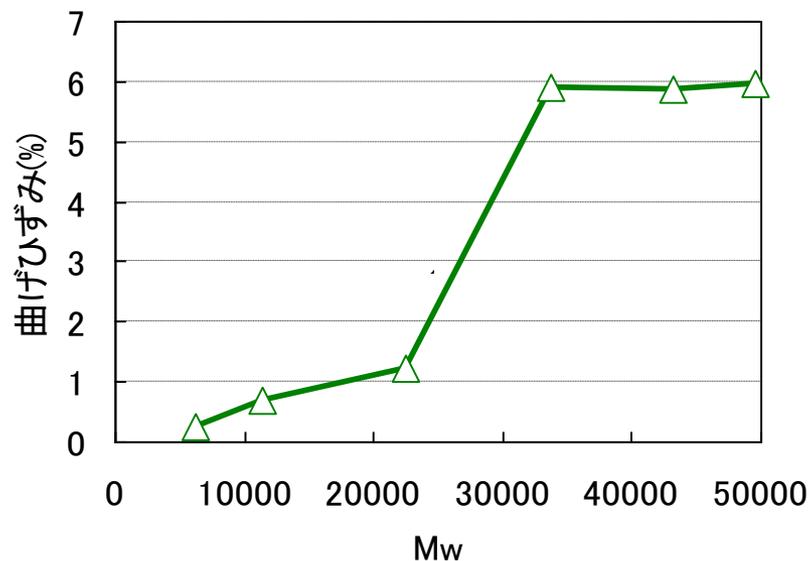
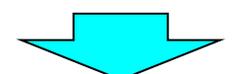
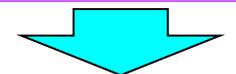


図3 分子量と曲げひずみ

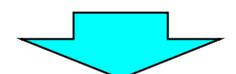


原料樹脂の温度-粘度の関係

主剤を加熱して低粘度化

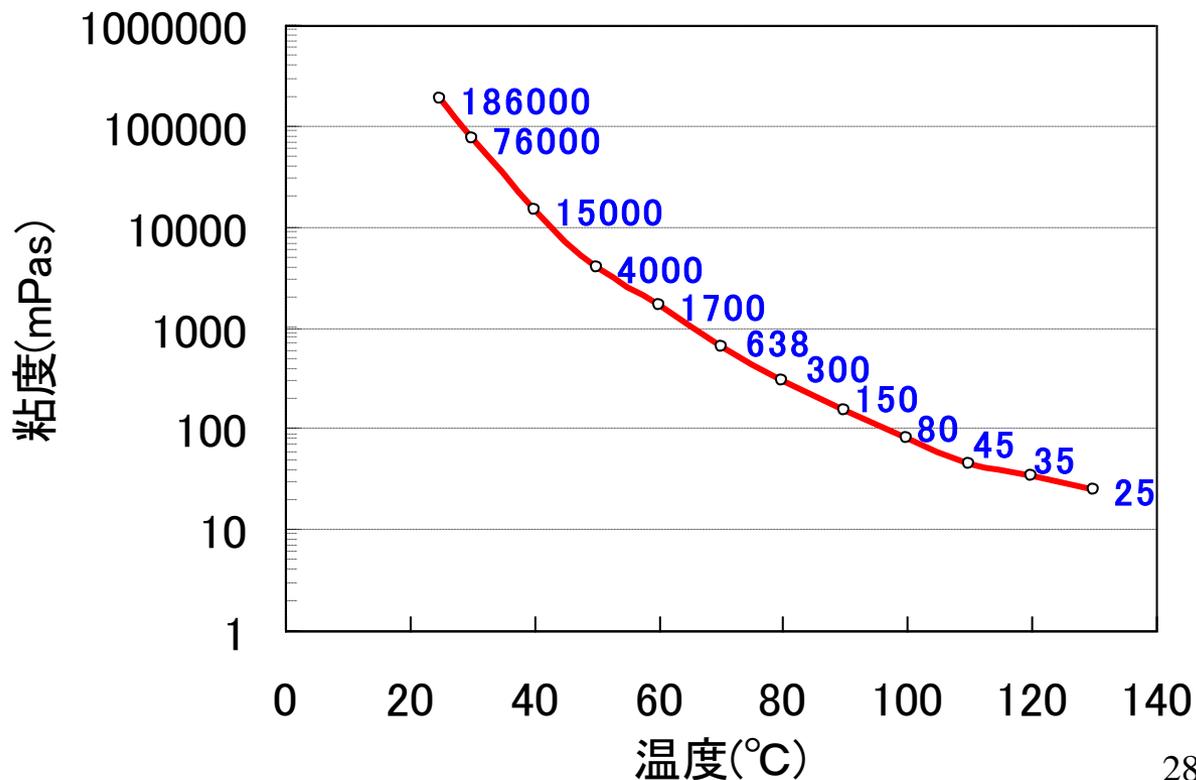


硬化促進剤を
投入して混合



重合

原料樹脂の温度-粘度の関係



熱可塑性エポキシ樹脂の温度-時間-粘度の関係

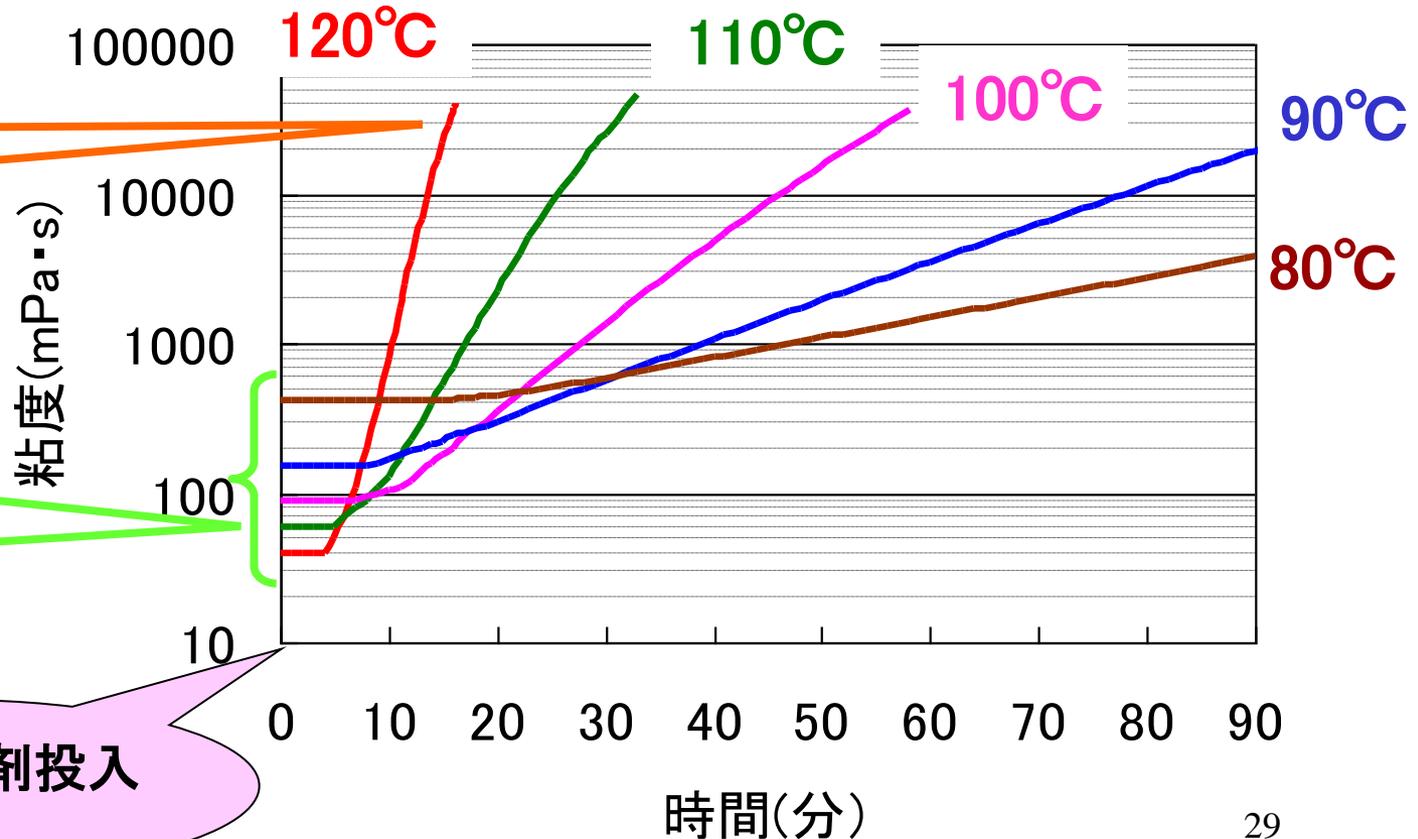
硬化促進剤投入後の 粘度変化を測定

粘度の経時変化 (0minで硬化促進剤添加)

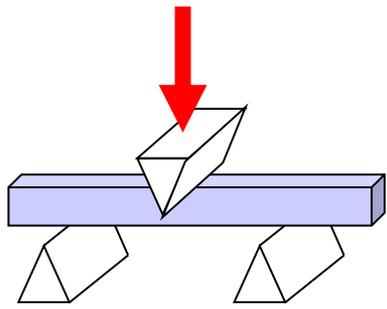
温度が高いほど
粘度上昇が速い

初期(0min)では、
温度が高いほど
低粘度

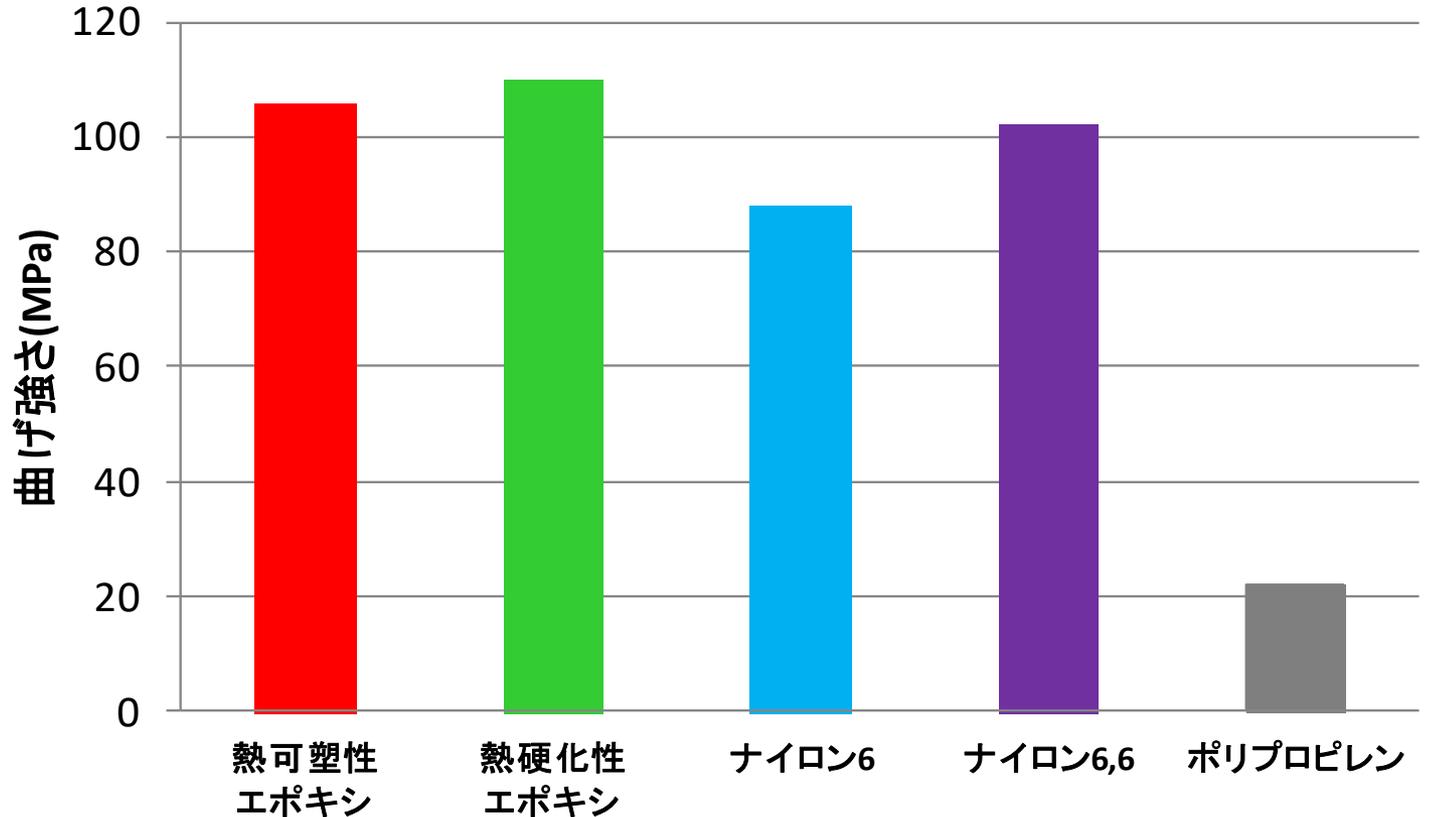
硬化促進剤投入



熱可塑性エポキシ樹脂の優れた機械的強度①(曲げ強さ)



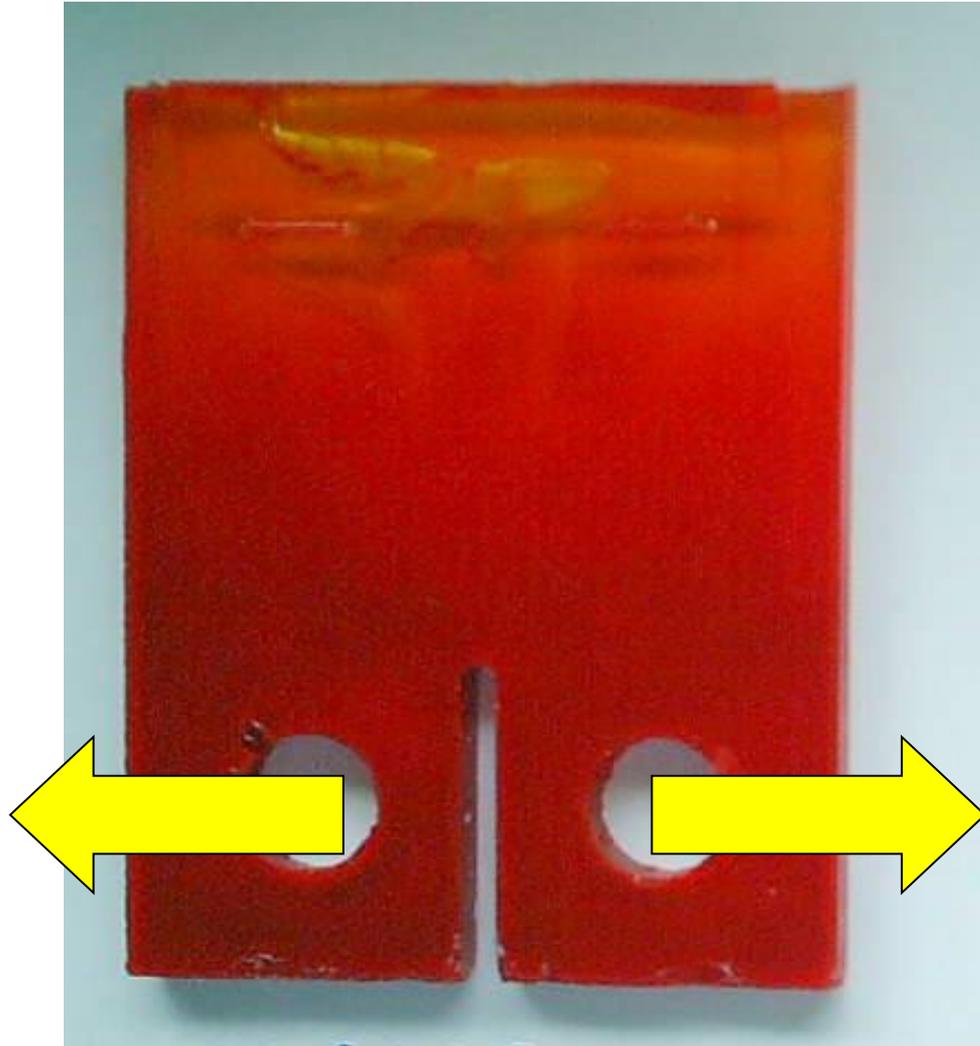
三点曲げ試験



各樹脂成型物の曲げ強さ

熱可塑性エポキシ=強度が劣る、ということはない。

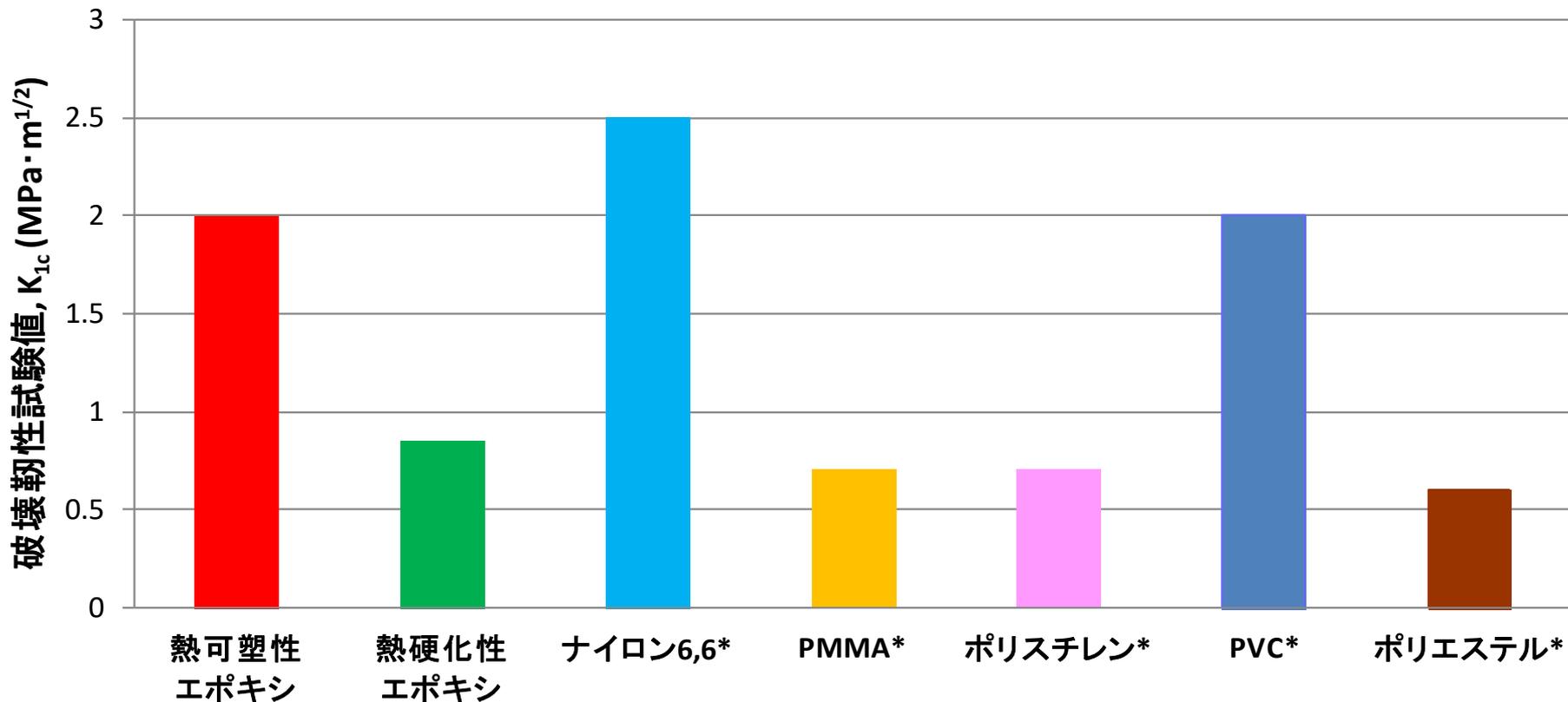
破壞韌性試驗 K_{1C}



熱可塑性エポキシ樹脂の優れた機械的強度②（破壊靱性）

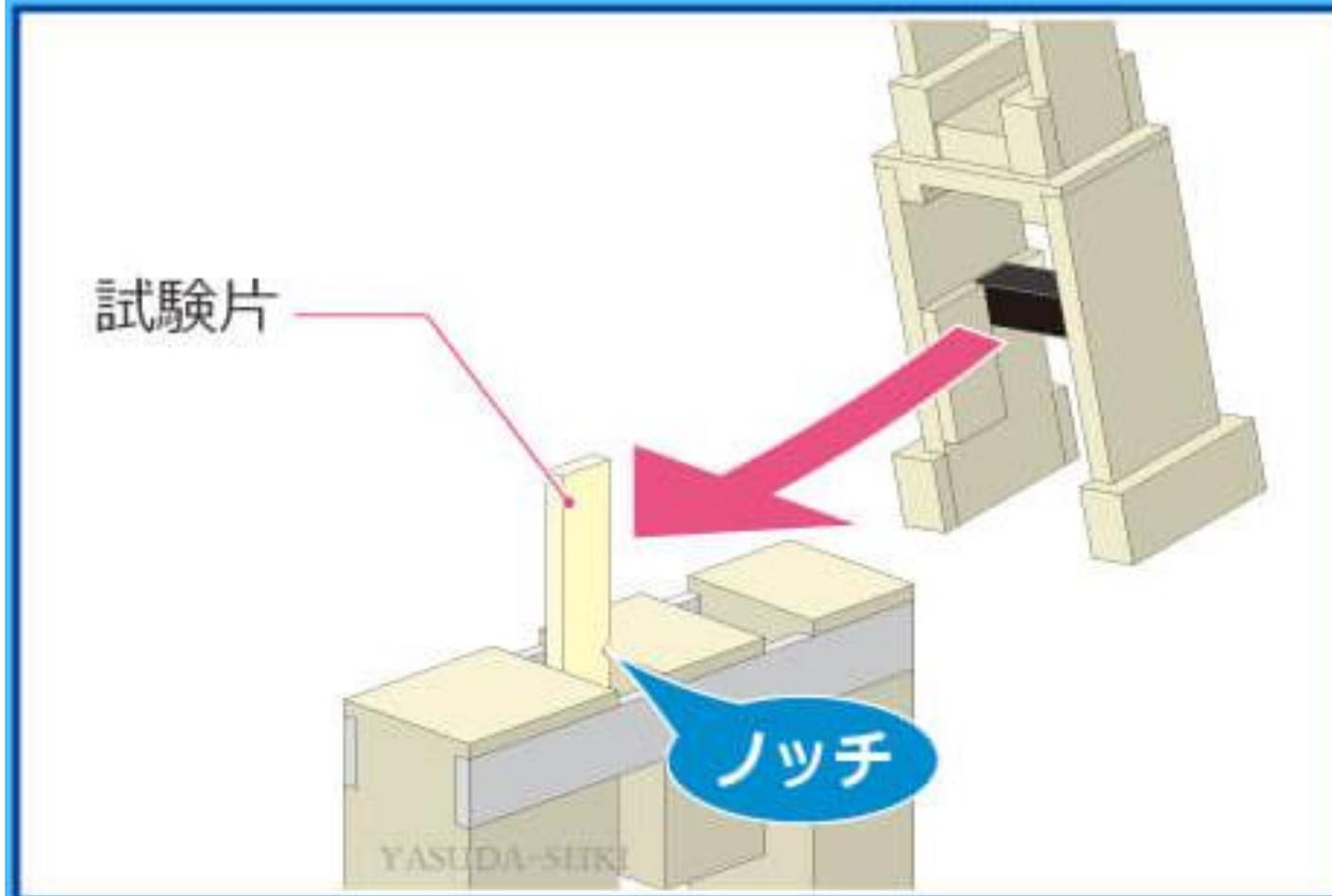
破壊靱性試験, K_{1c}

熱可塑性⇒高い破壊靱性値

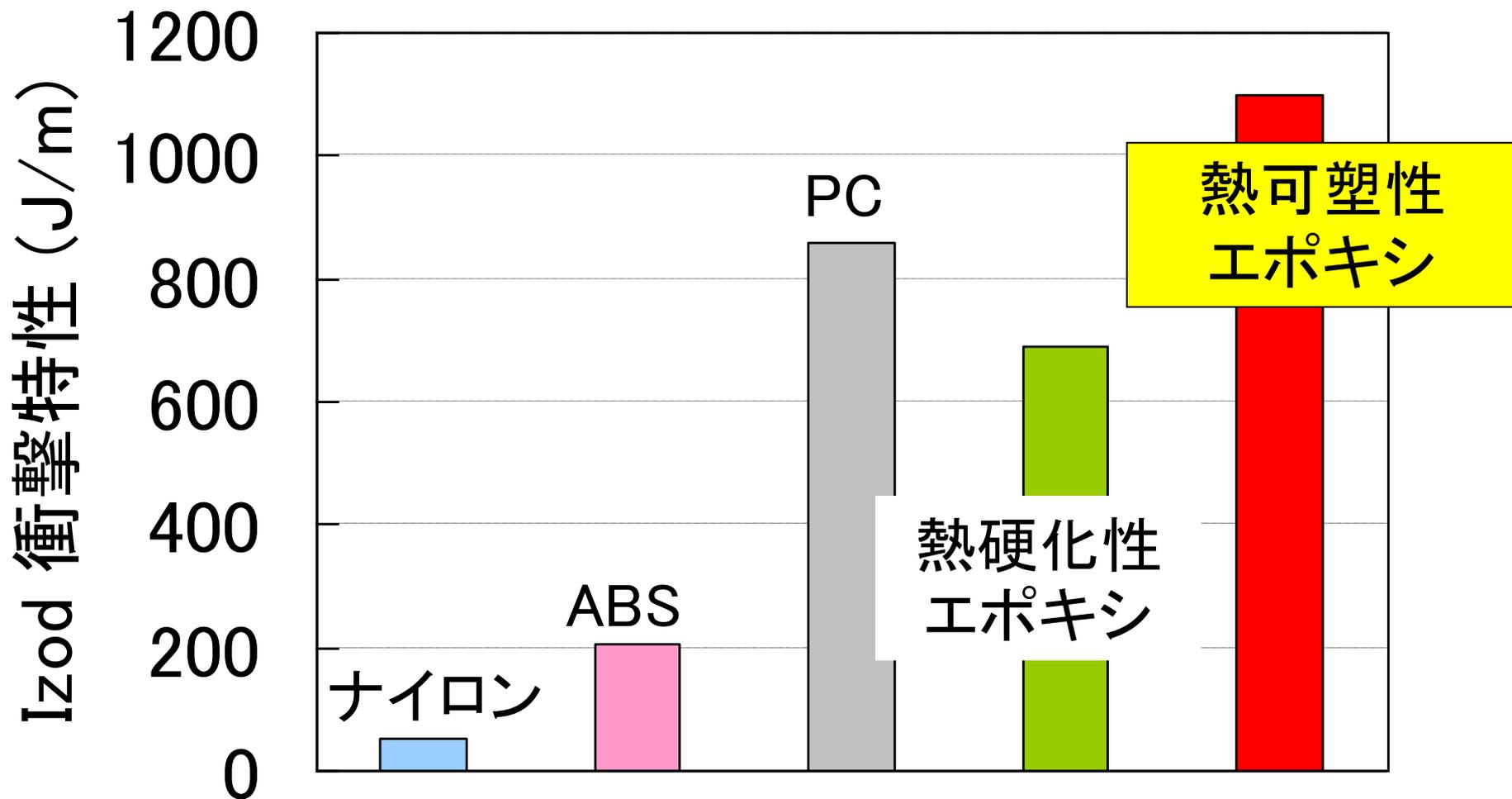


*Ref. Journal of Reinforced Plastics and Composites July 2005 24: 1181-1201

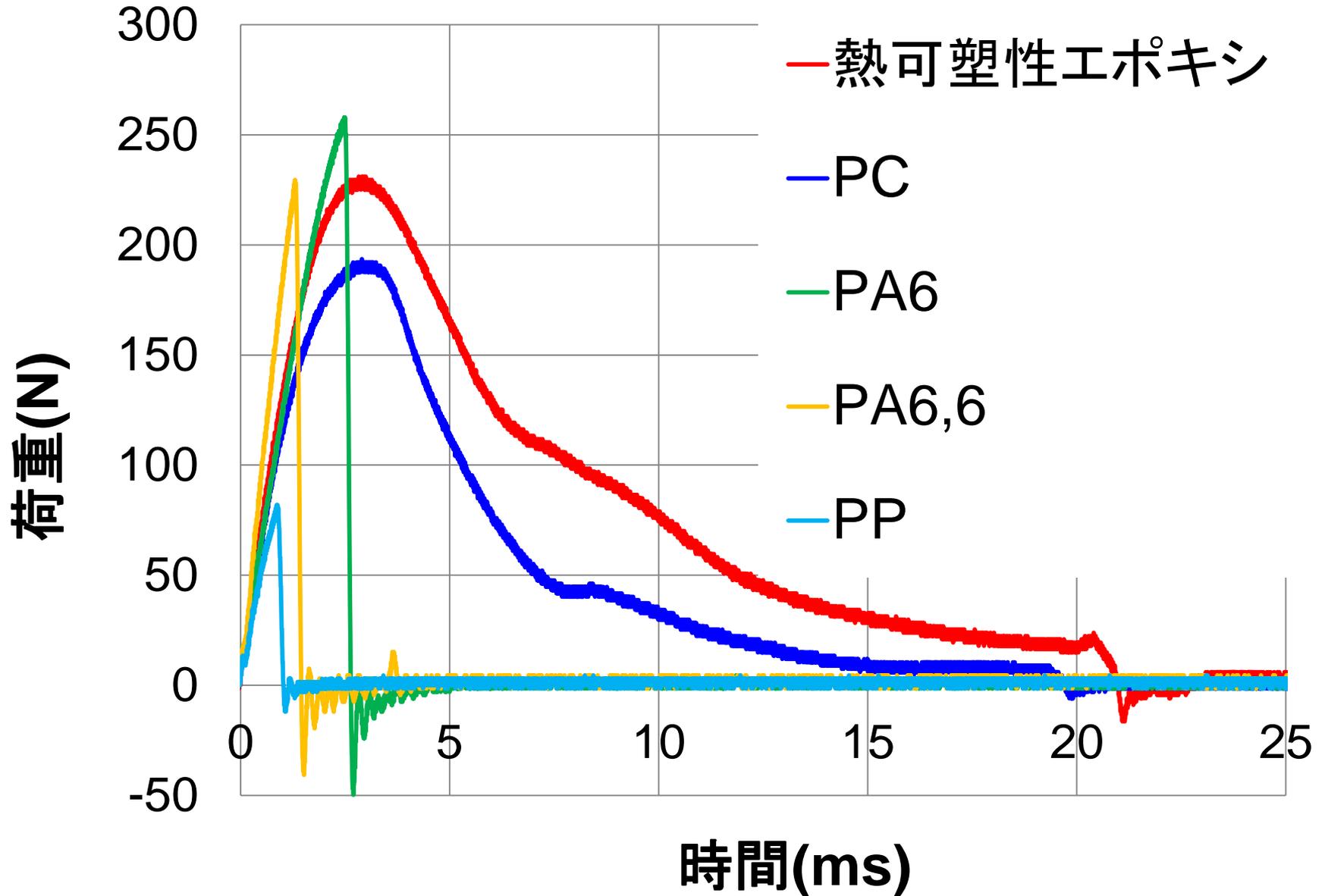
【アイゾット衝撃試験】



熱可塑エポキシ樹脂の優れた機械的強度 ③ (アイゾット衝撃)



アイゾット衝撃試験結果



接着試験

熱可塑性エポキシ樹脂を接着剤として試用

接着面積 = $10 \times 25 \text{mm}^2$ 、引っ張り速度 = 5.0mm/min 、室温

アルミ板 + アルミ板	→	24.26 N/mm^2
アルミ板 + 熱可塑性エポキシCFRP	→	15.21 N/mm^2
熱可塑性エポキシCFRP + 熱可塑性エポキシCFRP	→	17.66 N/mm^2

一般的な2液型エポキシ樹脂接着剤と同程度の接着性

重合触媒の改良により透明タイプも登場

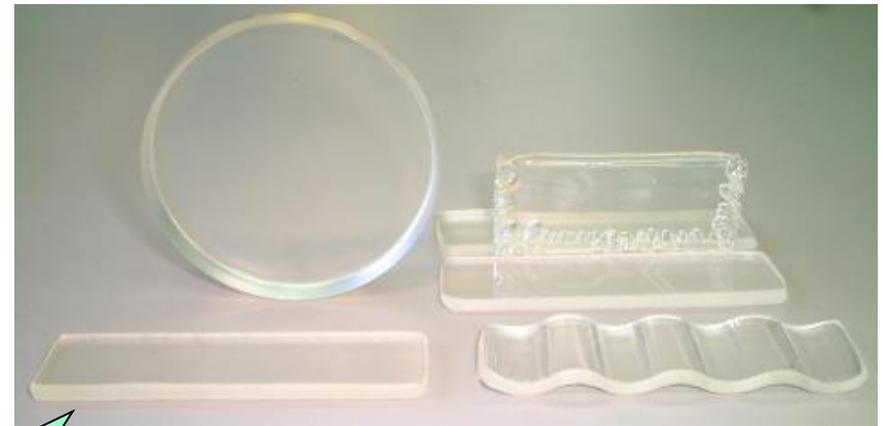
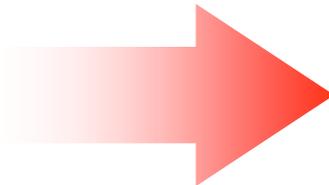
開発当初は
成形物が赤褐色

重合触媒
を改良

成形物が無色・透明に！



〈旧タイプ〉



〈新タイプ〉

屈折率 = 1.599
アツベ数 = 30

着色試験①

顔料を配合して成型

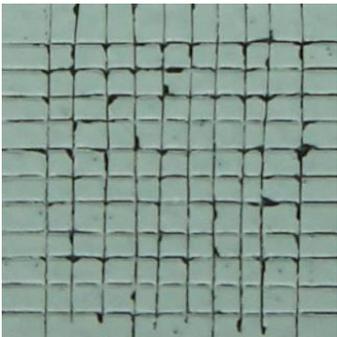
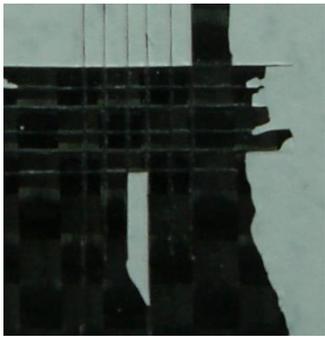


着色試験②

市販塗料の付着性をクロスカット法で評価

CFRTP: W-3101-2 ply(V_f : 45 vol%)、マトリックス樹脂: XNR/H 6850

塗装 : CFRTP表面にスプレータイプの塗料(白)を吹き付けた。

種類	水性	ラッカー
樹脂	アクリル系	アクリル系
溶剤	水・エステル・アルコール	芳香族炭化水素、エステル、アルコール、ケトン
試験結果		
分類(0~5)	1	5

可塑剤の導入

図1 曲げ強度

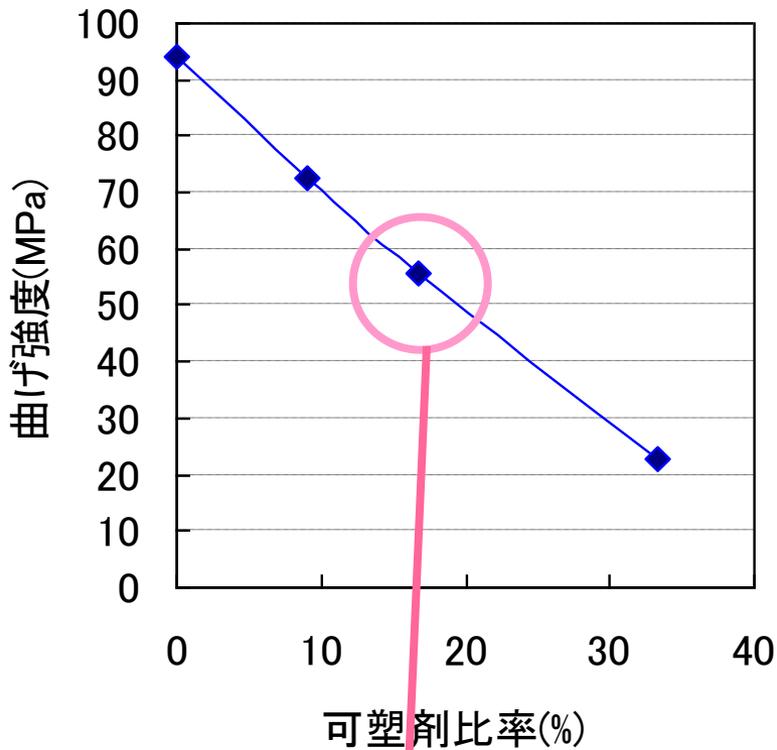
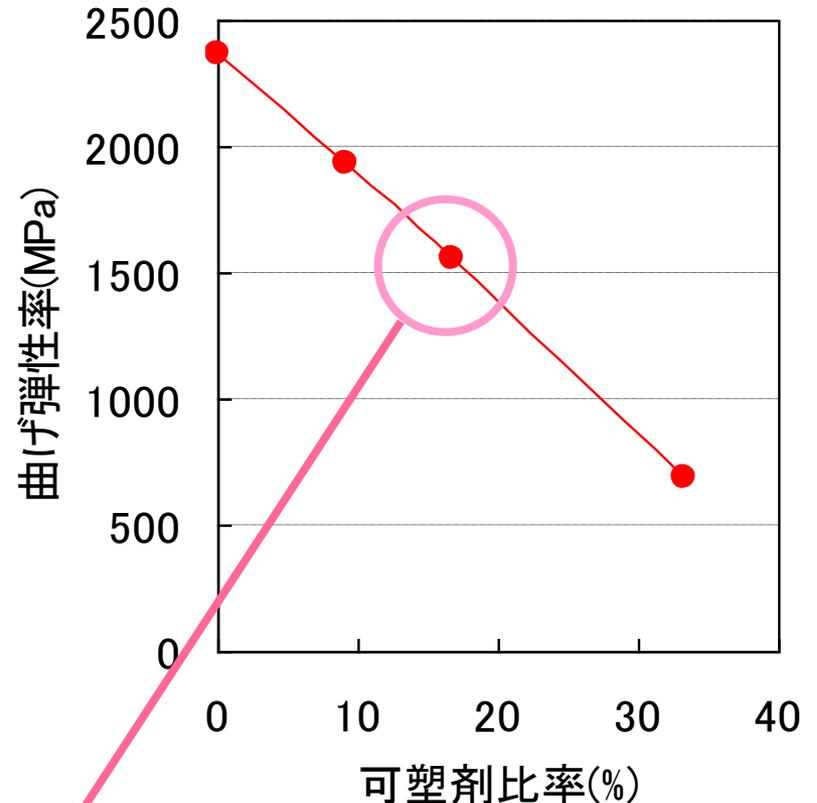


図2 曲げ弾性率



強度=55.7MPa, 弾性率=1559MPa, 硬度=79D



ポリプロピレンに近い物性

物性表

項目	単位	熱可塑 エポキシ	参考値								試験方法	備考
			ABS	PBT	PC	LLDPE	PEEK	PI	PP			
物理的性質	比重		1.18	1.03	1.31	1.2	0.92	1.32	1.43	0.91		
	吸水率(25°C×24h)	%	0.04	0.3	0.08	0.2	<0.01	0.14	0.4	<0.01		25°C水浸24h
機械的性質	引張強度	MPa	59	43	55	62	110	98	92	32	D638(ASTM)	
	破断伸び	%	95	15	300	112	>550	20	4	>500	D638(ASTM)	
	曲げ強度	MPa	128	69	85	96	110	170	131	-	D-790(ASTM)	
	曲げ弾性率	MPa	2770	2256	2452	2260	2000	4021	3430	1667	D-790(ASTM)	
	圧縮強度(10%変位)	MPa	73	49	88	76			132		D-695(ASTM)	10%変形
	アイゾット衝撃強度(ノッチ付)	J/m	1100	206	49	860	588	77	34	37	D-256(ASTM)	ノッチ付
	静摩擦係数(自己)	-	0.29								D-1894(ASTM)	對自己
	動摩擦係数(自己)	-	0.19								D-1894(ASTM)	
	テーパ磨耗	mg	14.2								K7204(JIS)	CS-17(1000gf、60rpm、1000回)
	鉛筆硬度		HB								K5400(JIS)	1kg
硬度(デュロメータ)	D	80								K7202(JIS)		
熱的性質	荷重たわみ温度(1.82MPa)	°C	87	89	58	142	30	155	360	60	D-648(ASTM)	1.8MPa
	線膨張係数	×10 ⁻⁵ /K	6.9		13	7					TMA法	
	硬化収縮率	%	1.42								K7232(JIS)	
	硬化反応時反応熱	J/g	257								DSC法	
	酸素指数		21.6			25						
	ヒカト軟化温度	°C	100	145	210						D1525(ASTM)	0.1mm針
電氣的性質	体積固有抵抗	Ω・cm	3.72E+15	9.0E+15	4.0E+16	1.0E+16	1.0E+17	1.0E+16			D-257(ASTM)	
	絶縁破壊電圧	KV/mm	22	23	17	30	30	19	18	31	D-149(ASTM)	6911(JIS)
	誘電率(110Hz)		3.8	2.93	3.3	2.9	2.2	3.3	3.6	-	D-150(ASTM)	100Hz
	誘電正接(110Hz)		0.017								D-150(ASTM)	100Hz
	耐アーク性(22°C 67%RH)	sec.	71	-	110	-	-	-	-	-	D-495(ASTM)	
分子量	Mw(GPC)		>80,000	-	-	-	-	-	-	-	GPC法	曲げ強度試験片

※誘電率、誘電正接-参考値の周波数は106Hz。

各樹脂の違い

樹脂	成形前	成形	繊維への含浸性	加熱成形後の物性
熱硬化性エポキシ	液状あるいは比較的低温で熱溶融	容易	良好	熱硬化性 硬くて脆くなる場合あり
熱可塑性エポキシ	液状(ワニス)あるいは比較低温で熱溶融	容易	良好	熱可塑性 靱性や耐衝撃性に優れる
熱可塑性樹脂	高温で熱溶融するも高粘性	高温 高圧	困難	熱可塑性 靱性や耐衝撃性に優れる

取り扱い、加工性

出来上がり

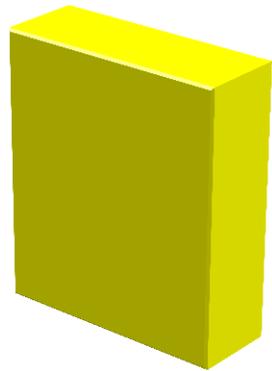
まとめ

熱可塑性エポキシ樹脂は

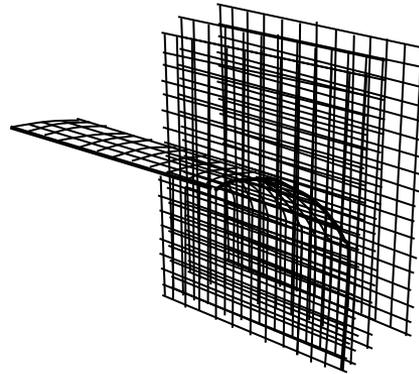
- 従来の熱硬化性エポキシの派生型。
- 重合後は熱可塑性樹脂と同じような構造。
- エポキシ樹脂とフェノールがリニアに反応して重合物が形成される。

熱可塑性エポキシ、FRPへの応用

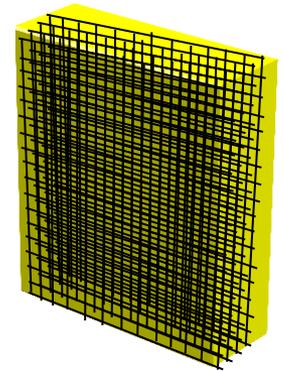
FRPとは



Plastic



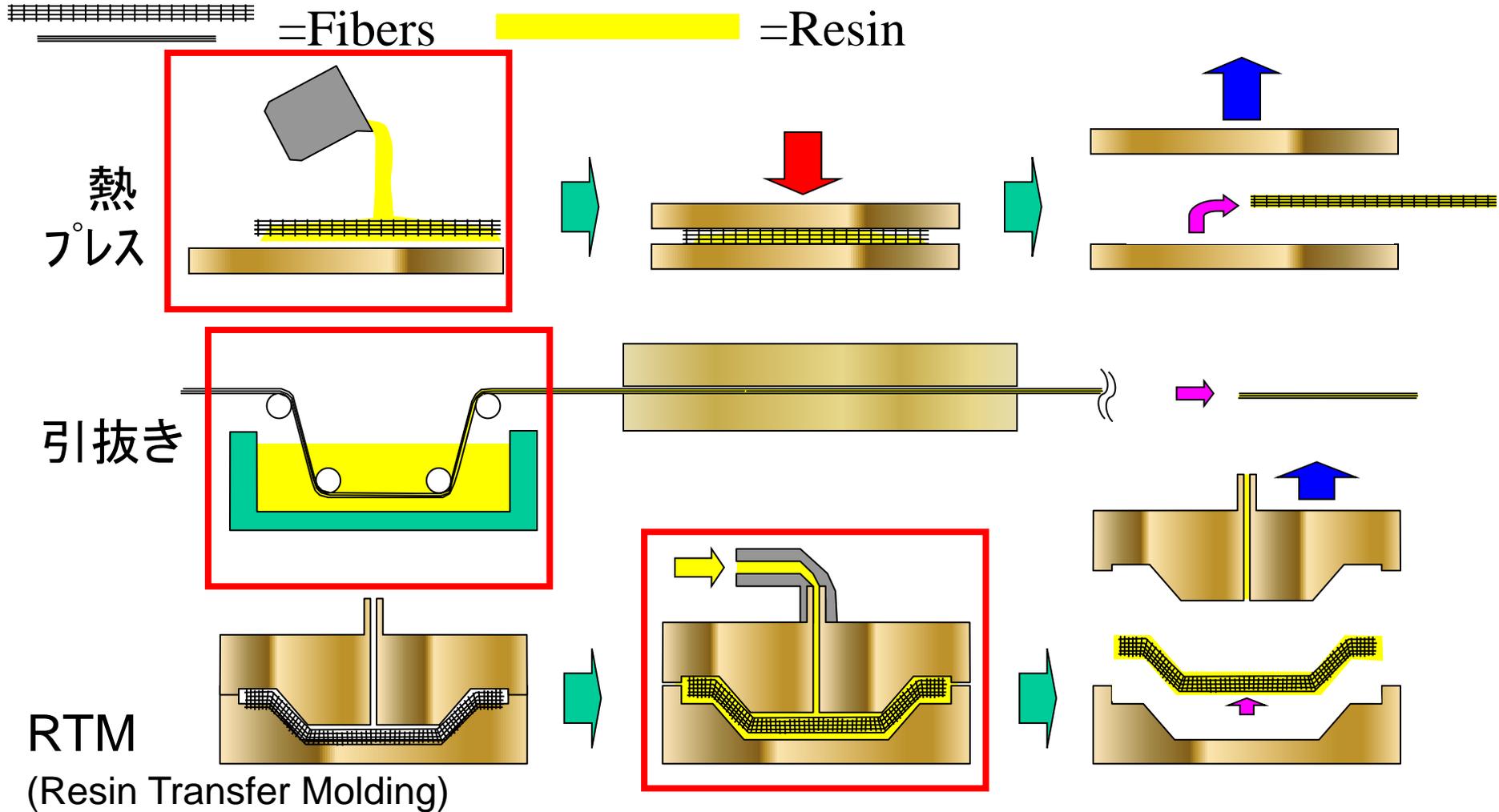
Fiber
(Cloth)



Fiber
Reinforced
Plastic

FRP

FRPの主な製造方法

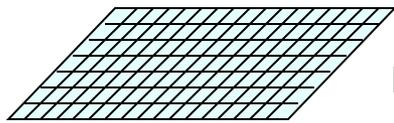


樹脂含浸工程で樹脂が低粘度！

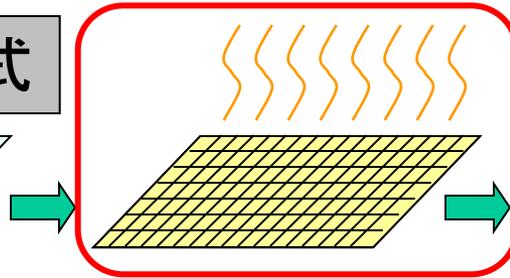
プリプレグ方式①

プリプレグ方式とダイレクト方式がある。

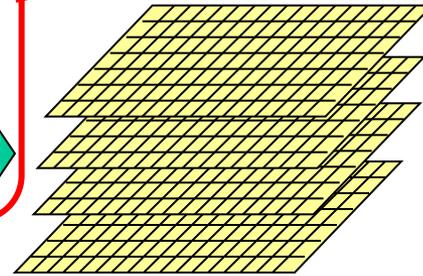
プリプレグ方式



① 溶剤+樹脂を
クロスに含浸



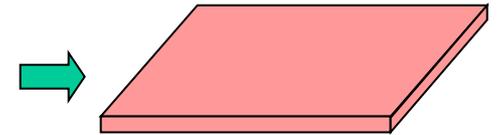
② 乾燥させて
溶剤を除去



③ 積層

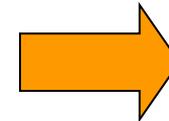


乾燥させたクロス
→プリプレグ



④ 加熱・プレスして
出来上がり

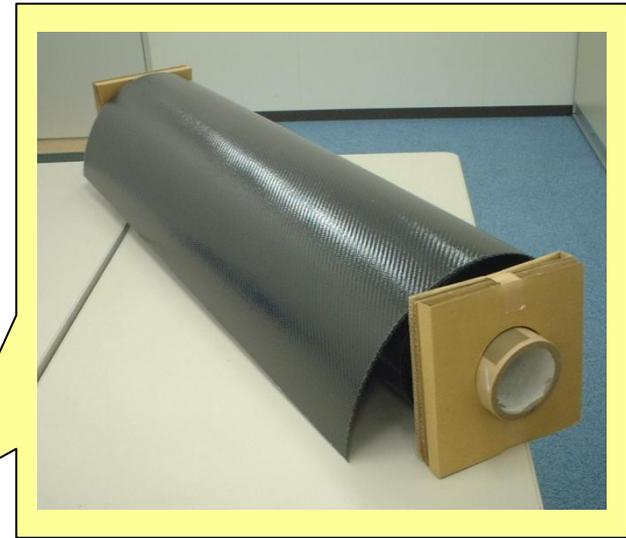
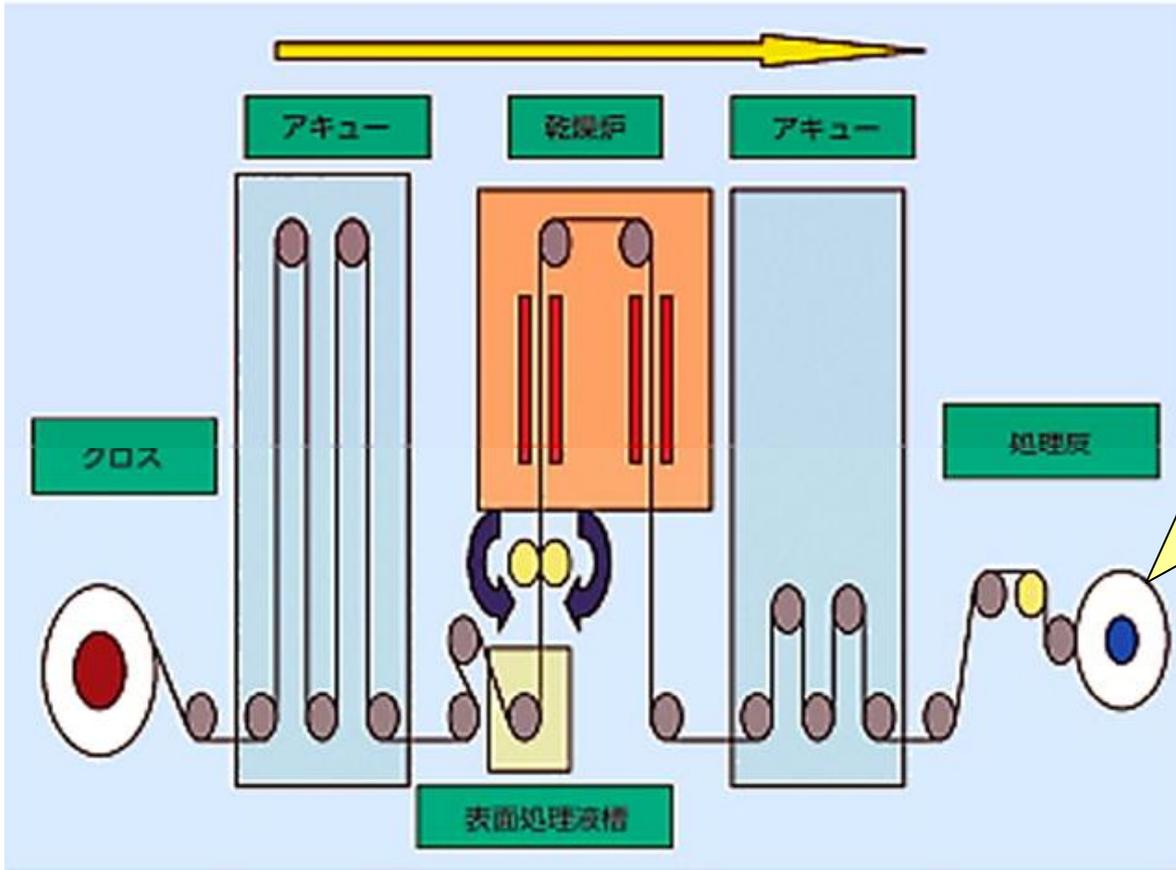
乾燥機内へ



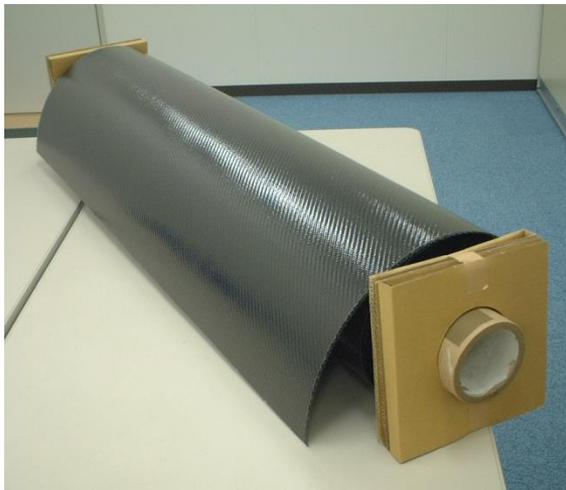
長所 クロスへの樹脂含浸性に優れ、繊維含有率が高いFRPが作れる。

短所 出来上がったFRPに溶剤が残存すれば物性に影響する。

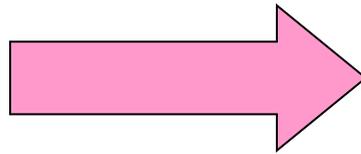
プリプレグ方式②



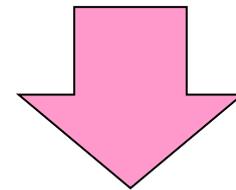
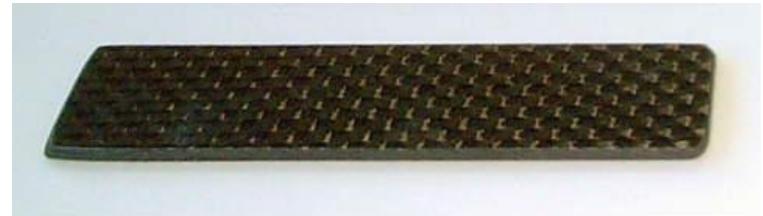
熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～2次加工も可能～



プリプレグ



積層・プレス
(1次成型)



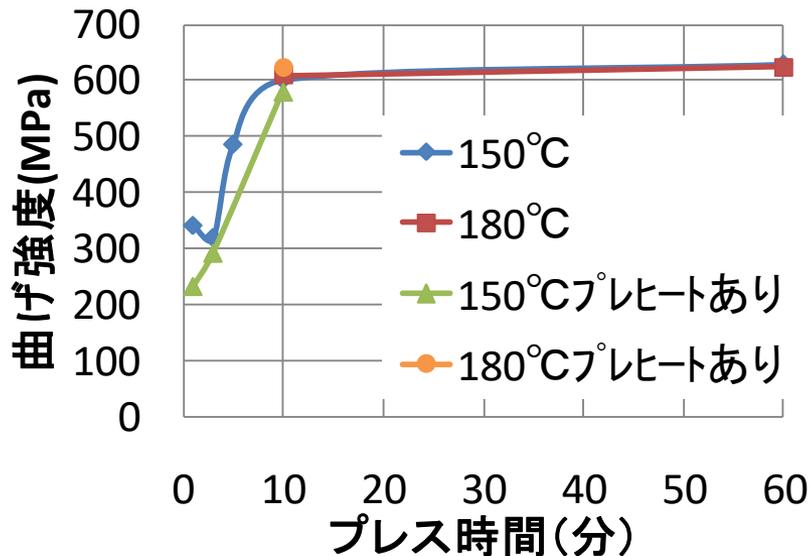
2次成型



**FRP化後も
2次加工可能!!**

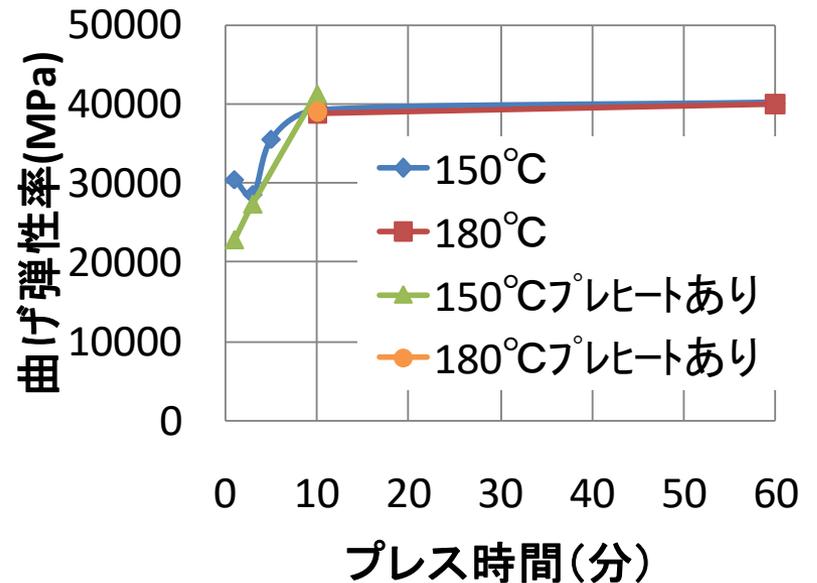
プリプレグのプレス条件探索

図1 曲げ強度



(カーボン繊維含有率=34 vol%)

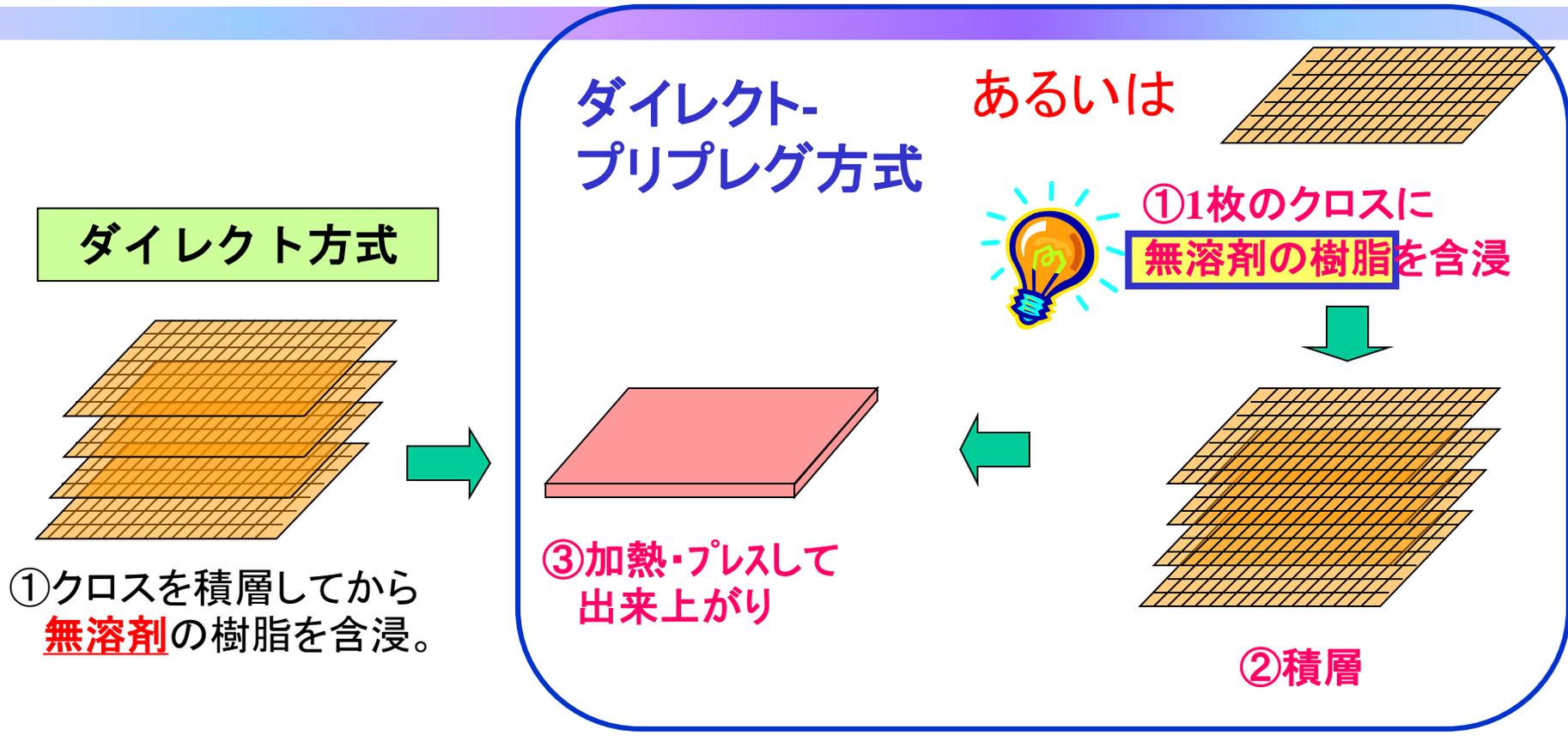
図2 曲げ弾性率



(カーボン繊維含有率=34 vol%)

150°C × 10分 プレスすればOK

ダイレクト方式



長所

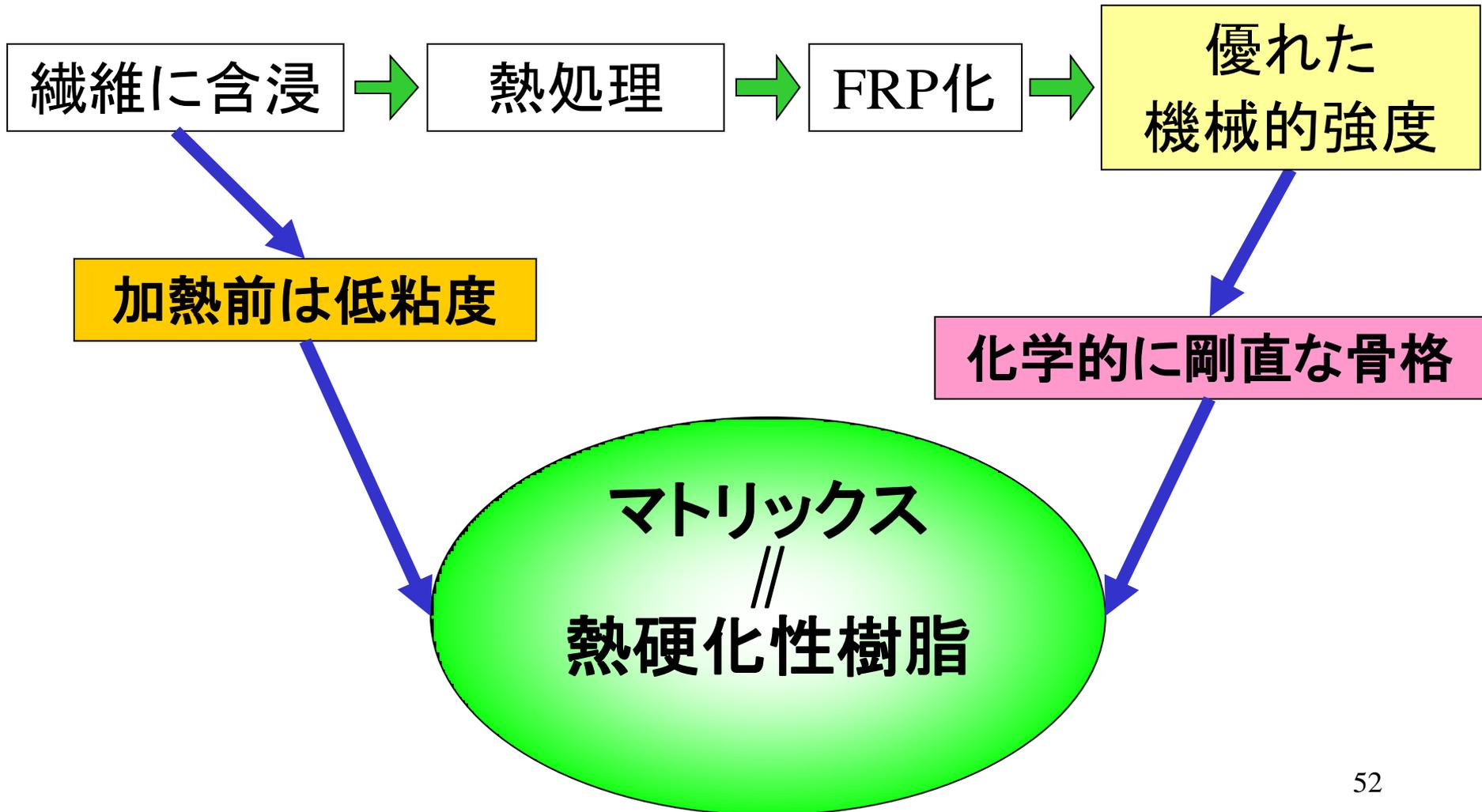
FRP中に残存する溶剤の影響を受けない。



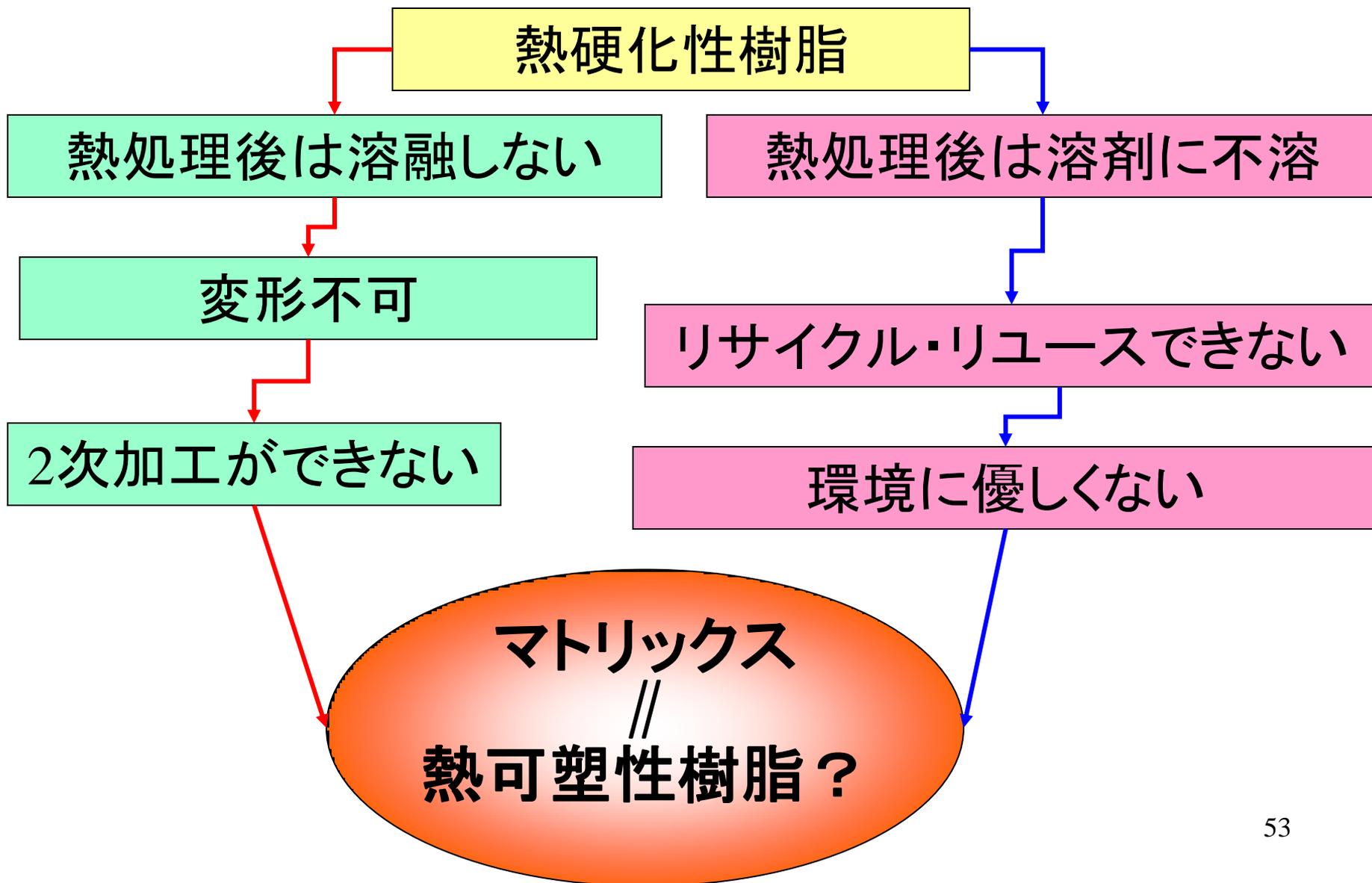
短所

含浸させるために樹脂の粘度を下げなければならない。

FRP用マトリックス樹脂に求められる特性



熱硬化性樹脂における問題点



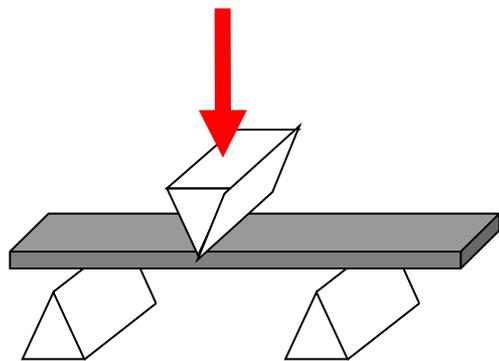
FRP（熱硬化性） と FRTP（熱可塑性） の比較

FRTP = **F**iber **R**einforced **T**hermoplastic

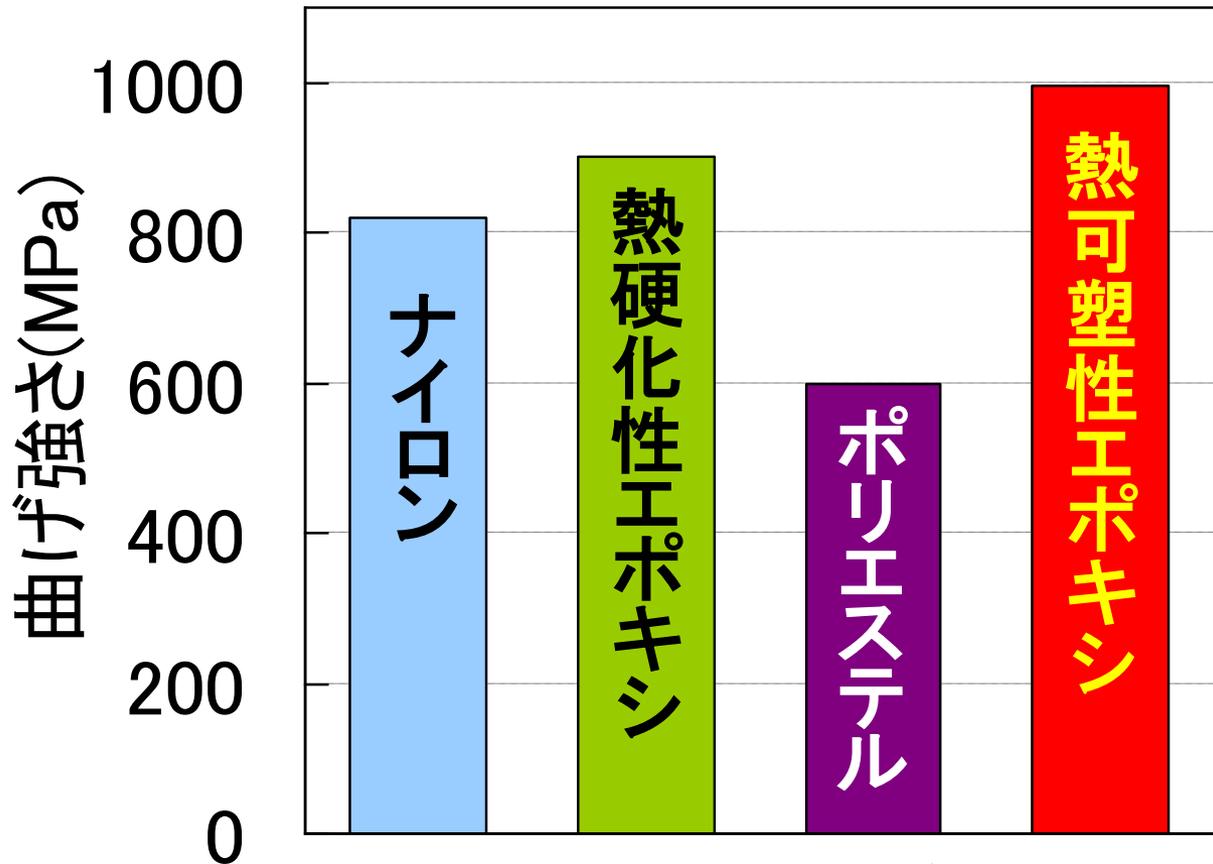
表1 FRPとFRTP

	FRP	FRTP
マトリック樹脂	熱硬化性樹脂	熱可塑性樹脂
含浸時の性状	低粘度液体	高分子量状態 →高温で熔融して使用
利用可能な繊維	短繊維、長繊維、 連続繊維など	短繊維のみ
機械的強度	強い	弱い
熱処理後の性状	(1) 加熱しても熔融しない (2) 溶剤に不溶	(1) 加熱すれば熔融 (2) 溶剤に溶解
2次加工	不可	可
リサイクル / リユース	不可	可

熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～CFRPの曲げ強さ比較（カーボンクロス）～



三点曲げ試験

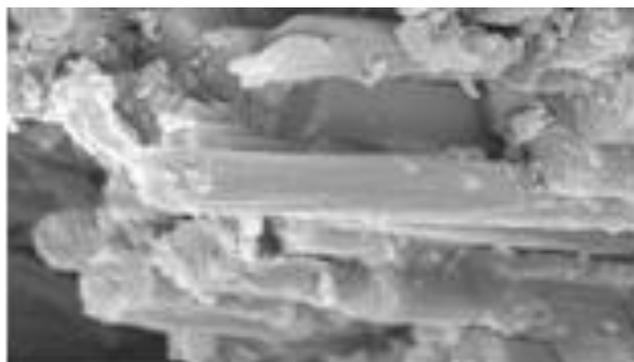


各種CFRPの曲げ強度

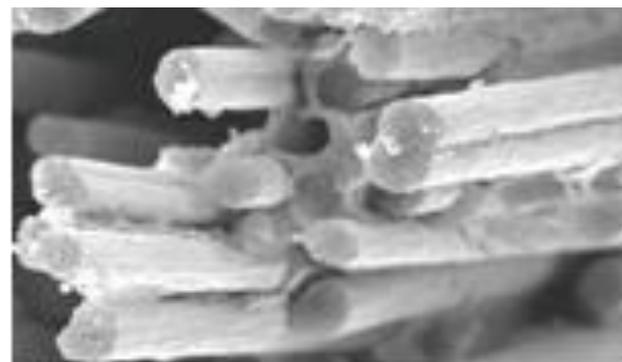
(カーボン繊維含有率=54 vol%)

1GPaに達する高強度！

熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～カーボン繊維との優れた密着性～



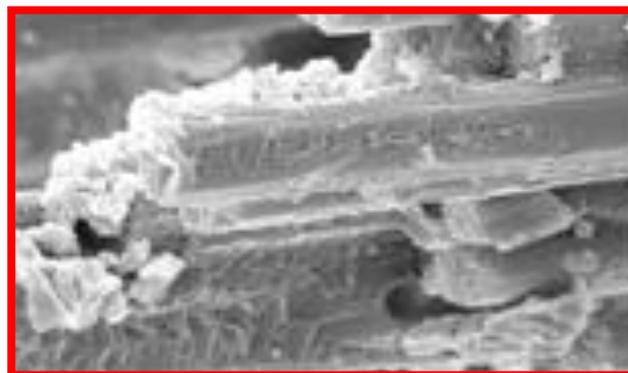
熱硬化性エポキシ



熱硬化性ポリエステル



ナイロン



熱可塑性エポキシ

熱可塑性エポキシはカーボン繊維との接着性に優れている！

CFRPの強さ

※樹脂が繊維と良く馴染み、強く密着している。

・樹脂が繊維の奥深くまで隙間なく含浸している。

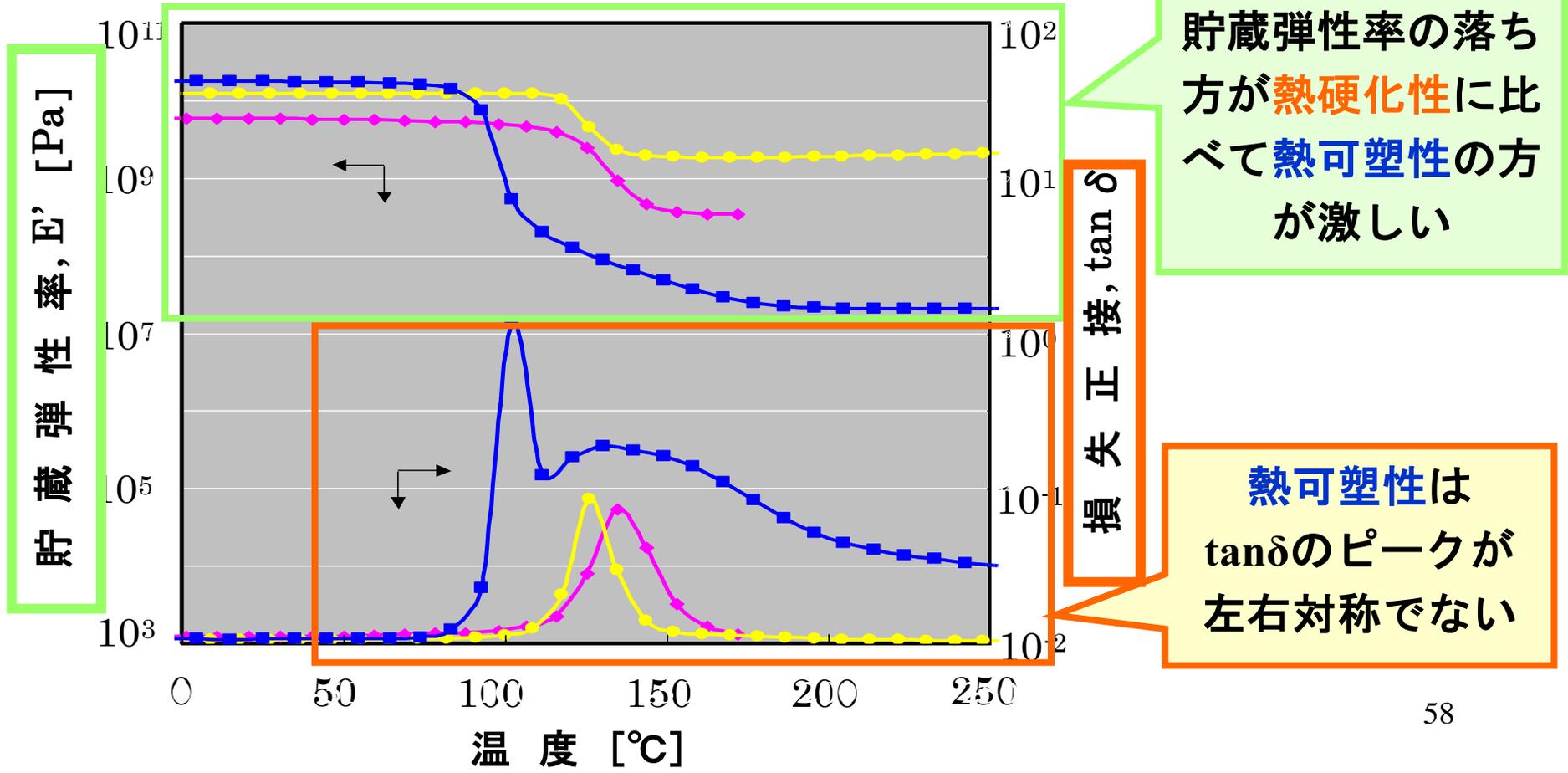
⇒含浸時に樹脂の粘度が低い。

・樹脂の接着性が高い。

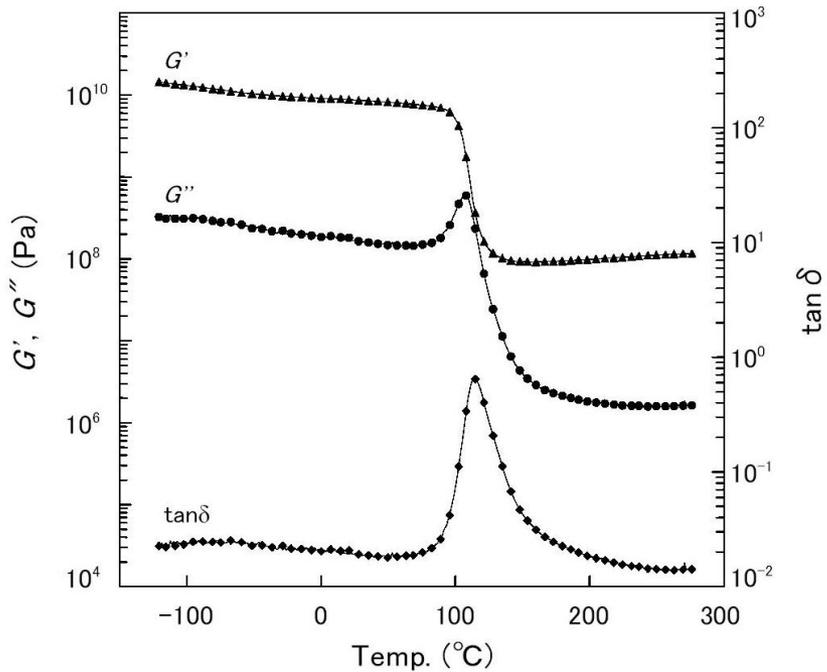
⇒接着剤にも使われる物質が望ましい。

熱可塑性エポキシに有利！

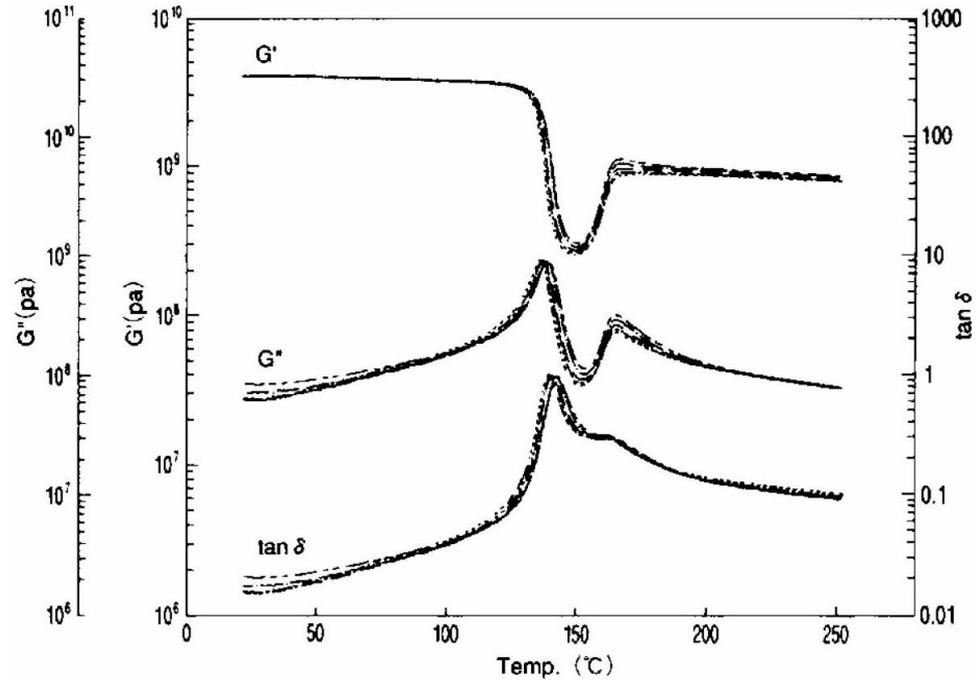
熱可塑エポキシのFRPへの応用 ～GFRPの動的粘弾性挙動～



動的粘弾性資料



熱硬化性複合材料の場合

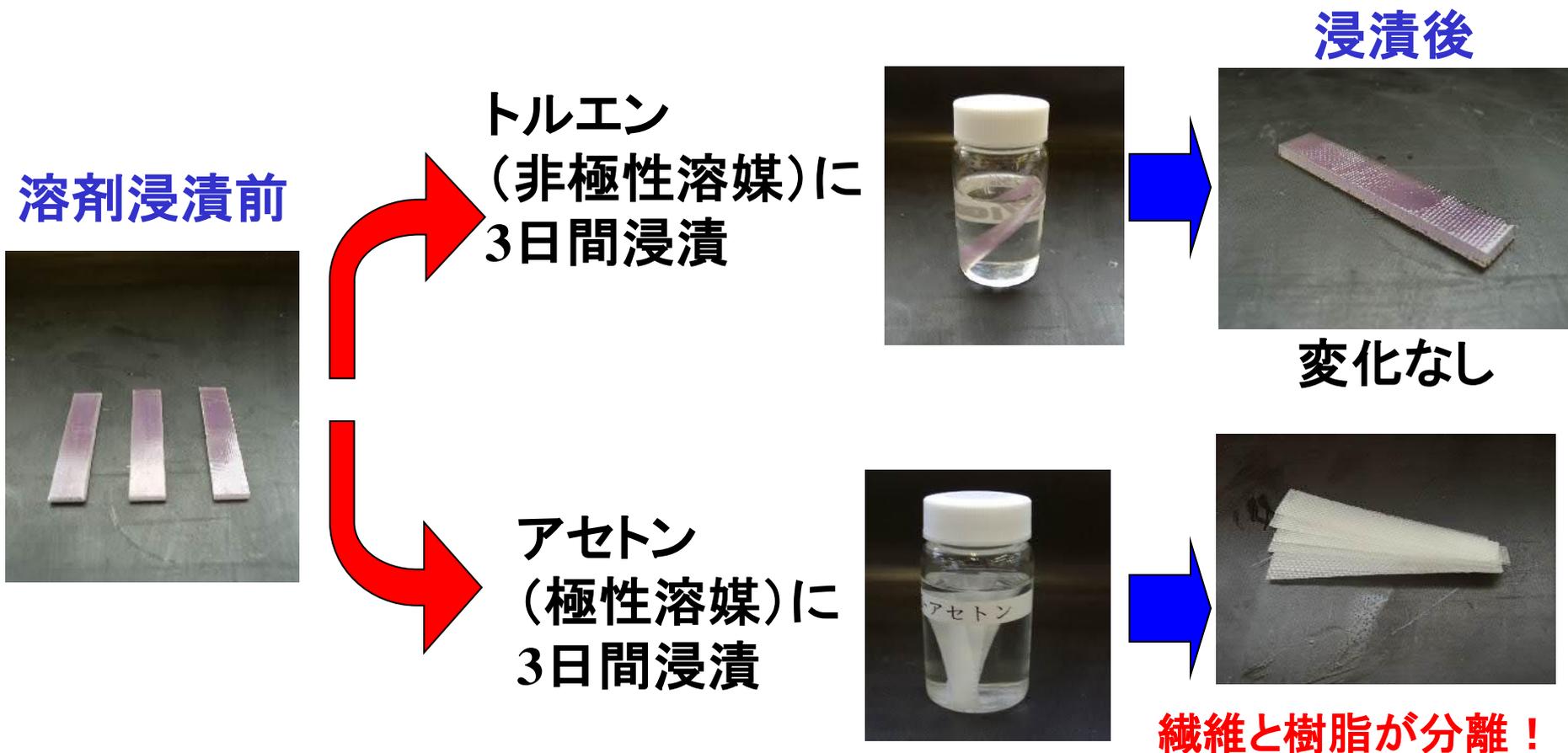


熱可塑性複合材料の場合

出典：SII Application Brief, DMS No.29(1995.3)およびDMS No.34(2005.6)

リサイクル・リユース性について

熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～極性有機溶剤に樹脂部分が溶解①～

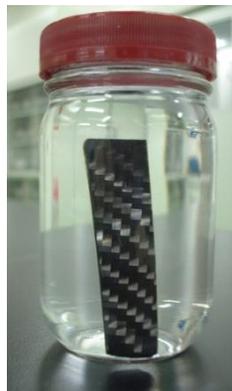


熱可塑性エポキシのFRPへの応用 ～極性有機溶剤に樹脂部分が溶解②～

浸漬前



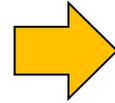
アセトンに浸漬中



浸漬後

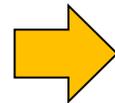


カーボンFRPの場合



カーボン繊維が
回収できる

ガラスFRPの場合



燃えるものと
燃えないものの
分別ができる

熱可塑性エポキシの耐薬品性

酸およびアルカリの水溶液に

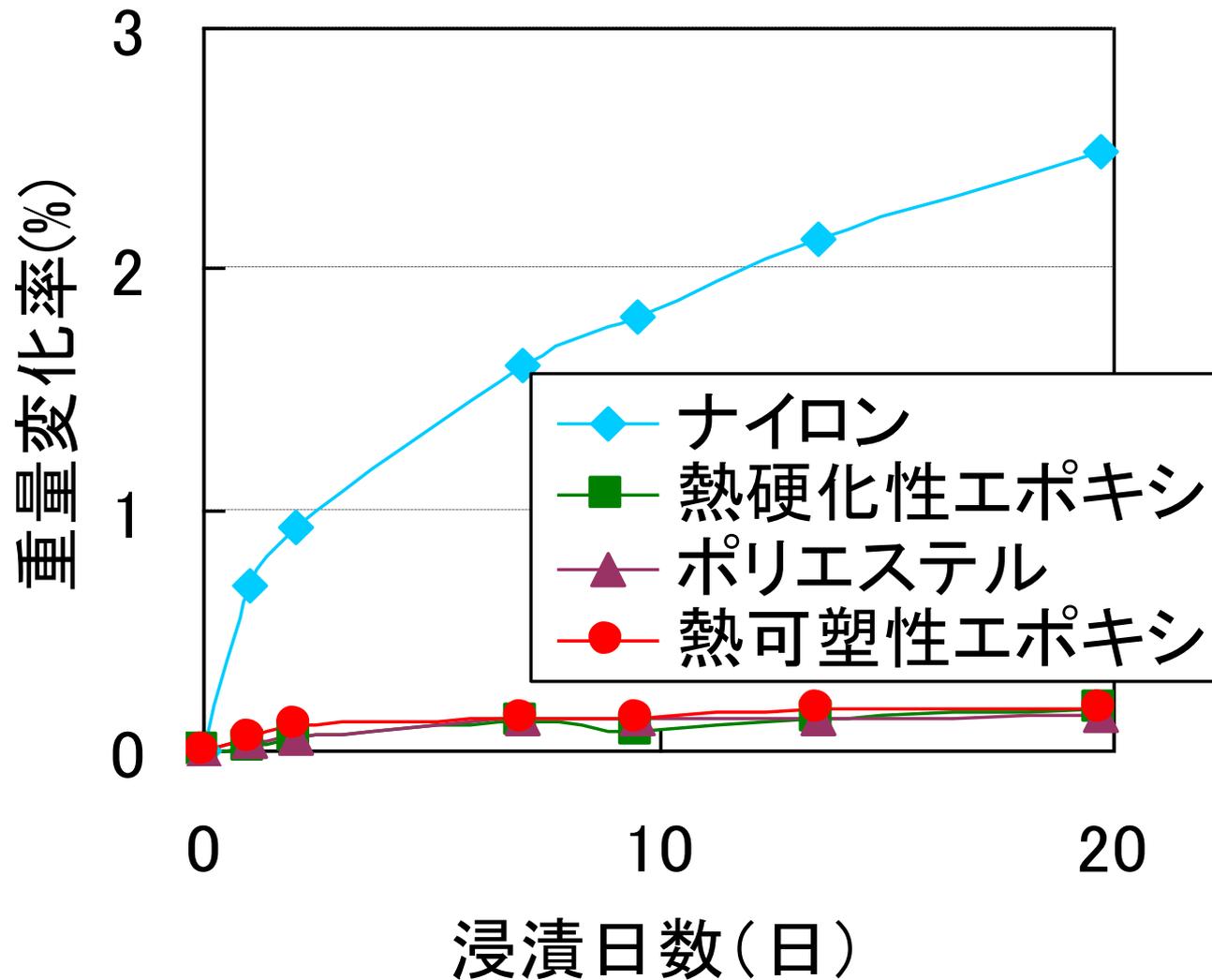
試験片を浸漬し、

劣化に伴う水分の吸収を

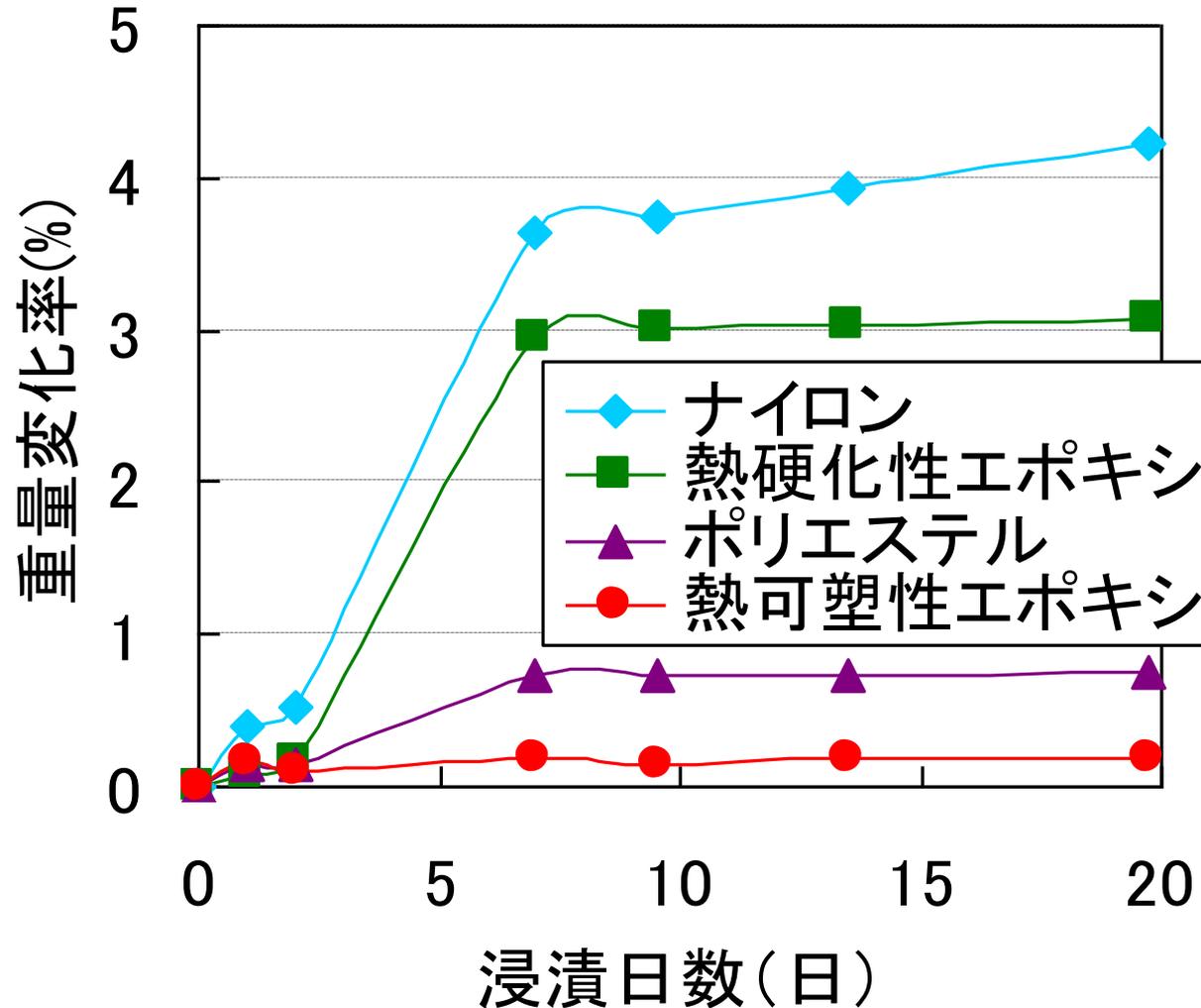
重量測定によって評価。

⇒ 重くなるほど劣化している。

CFRP耐薬品性(10%硫酸)



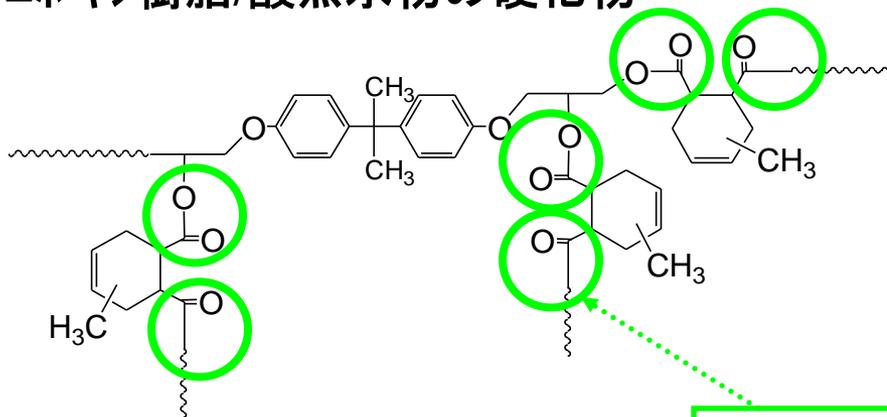
CFRP耐薬品性 (10%水酸化ナトリウム)



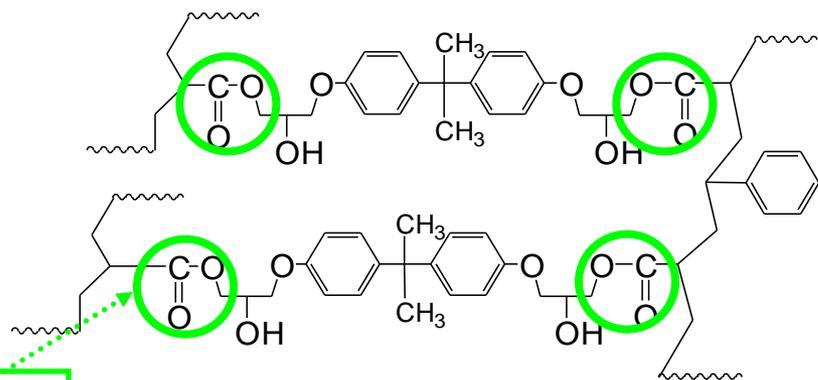
熱可塑性エポキシのFRPへの応用

～熱可塑性エポキシFRPが耐薬品性に優れる理由～

エポキシ樹脂/酸無水物の硬化物



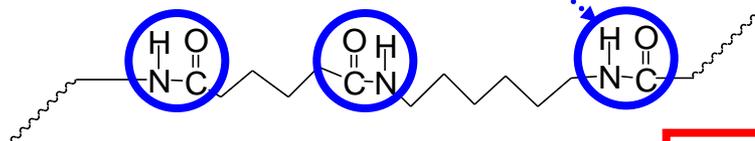
ビニルエステル樹脂の硬化物



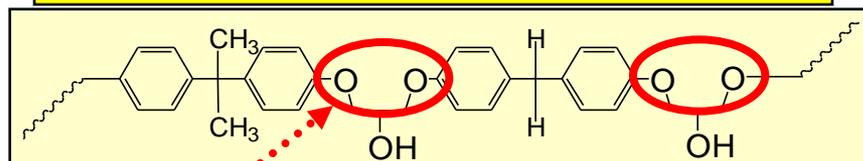
エステル結合

アミド結合

ナイロン



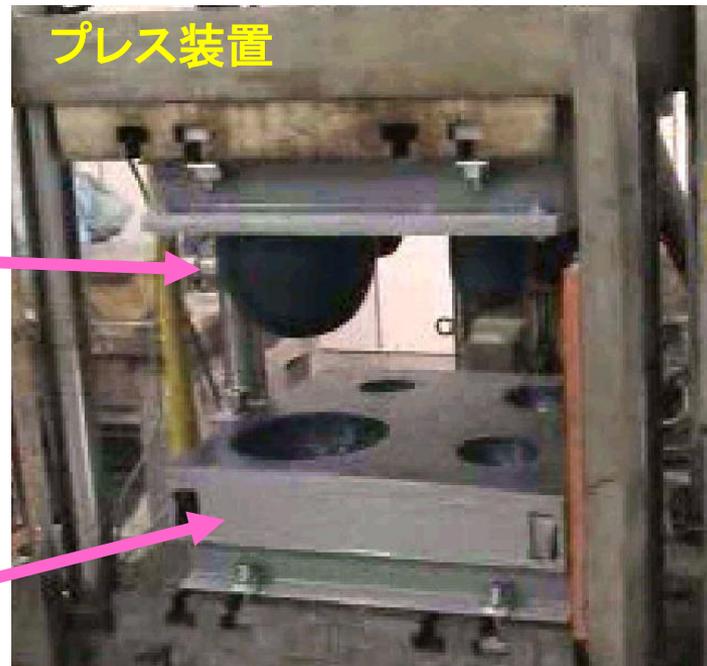
熱可塑性エポキシ樹脂の重合物



エーテル結合

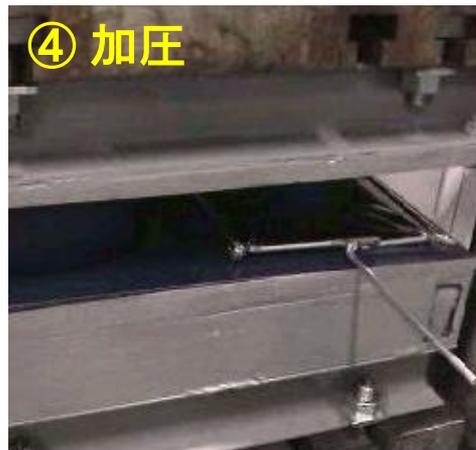
熱可塑性エポキシは化学的に強いエーテル結合で構成

熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～FRPの二次加工性①～



安価な樹脂型を使用

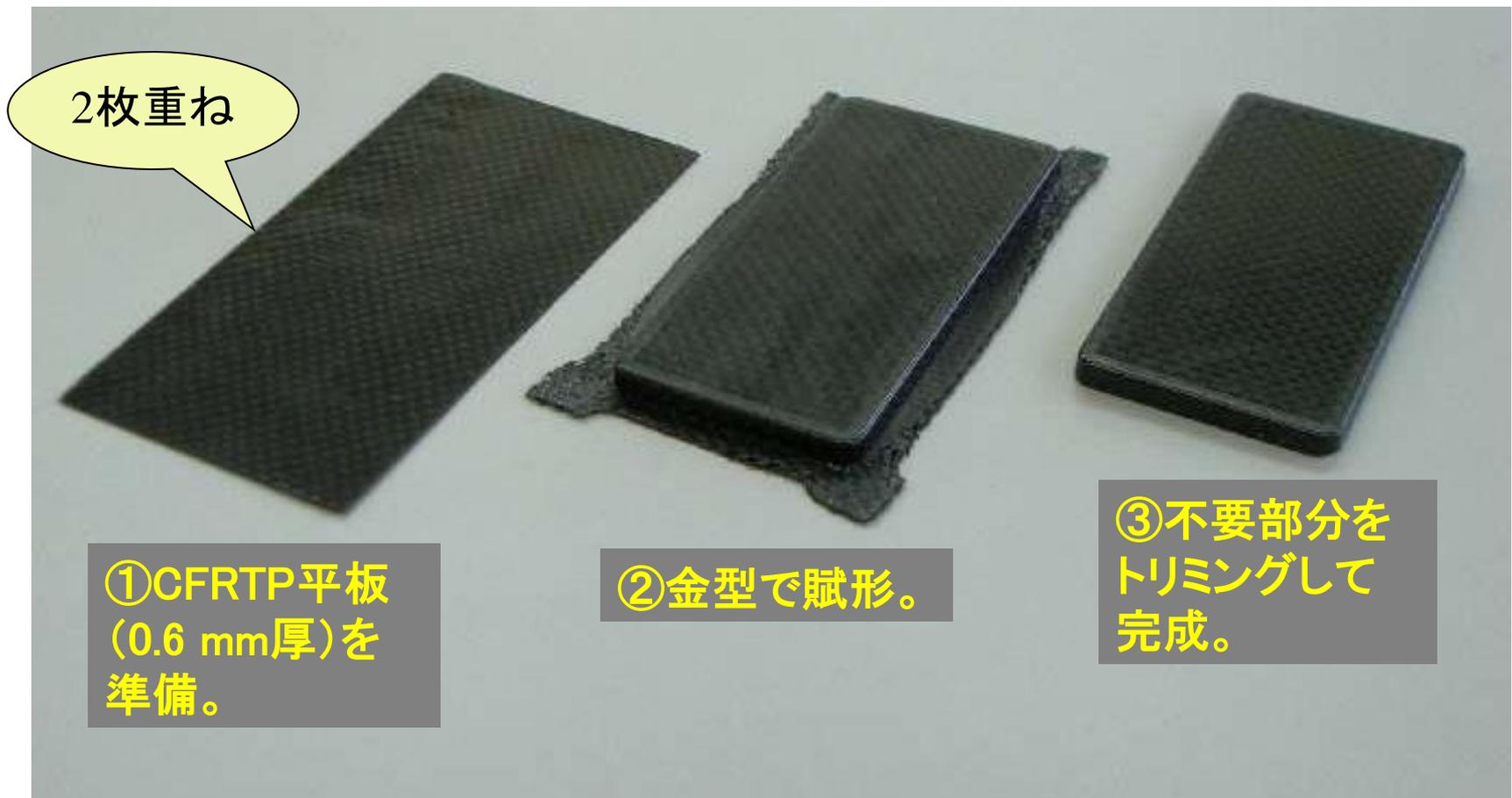
熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～FRPの二次加工性②～



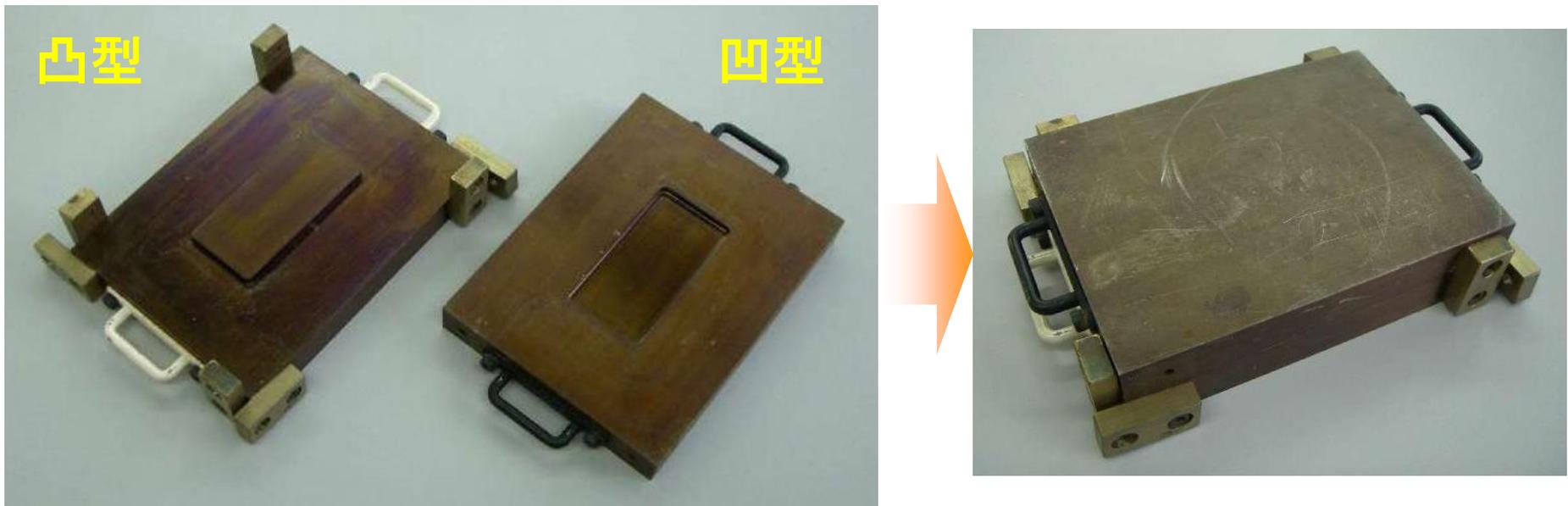
型通り、きれいに賦形！

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作①～

◇熱可塑性エポキシCFRPの薄平板を用いて矩形のケース部品に賦形



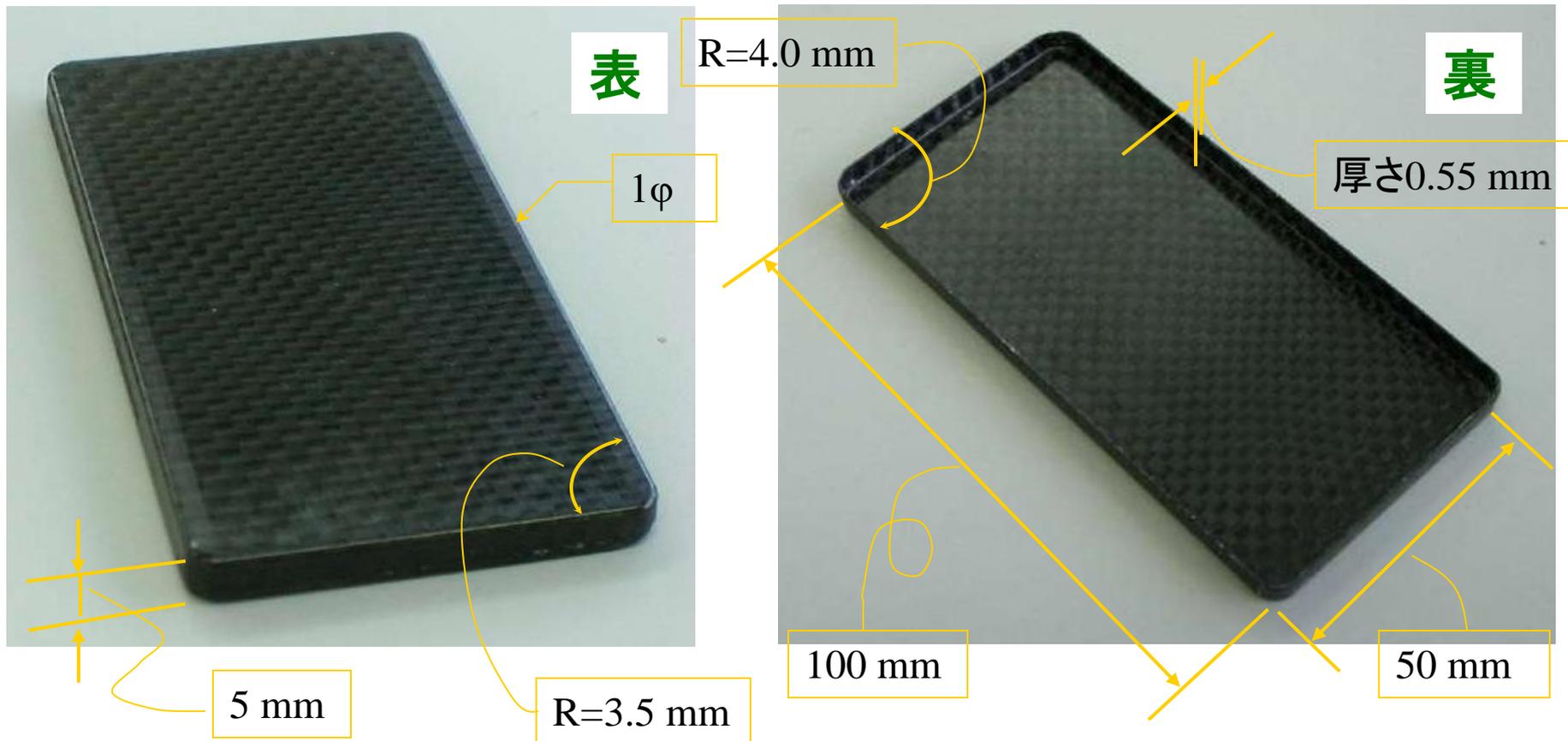
熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作②～



賦形温度: 150°C
プレス圧: 2 MPa
脱型温度: 100°C以下

熱可塑エポキシFRPへの応用例 ～ケース部品の試作③～

◇樹脂が熱可塑性であるため、コーナ一部も綺麗に成型



熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開①～



下肢装具



装具用バー材

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開②～

二次加工が可能で、オーダーメイド商品に対応



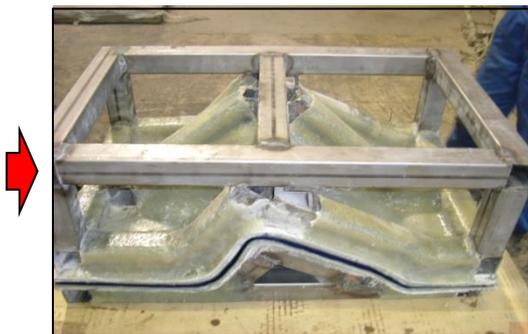
カーボンFRP板を作製



加熱して再溶融



予備賦形



型締め



脱型→成型品



トリミングして
プロトタイプが完成

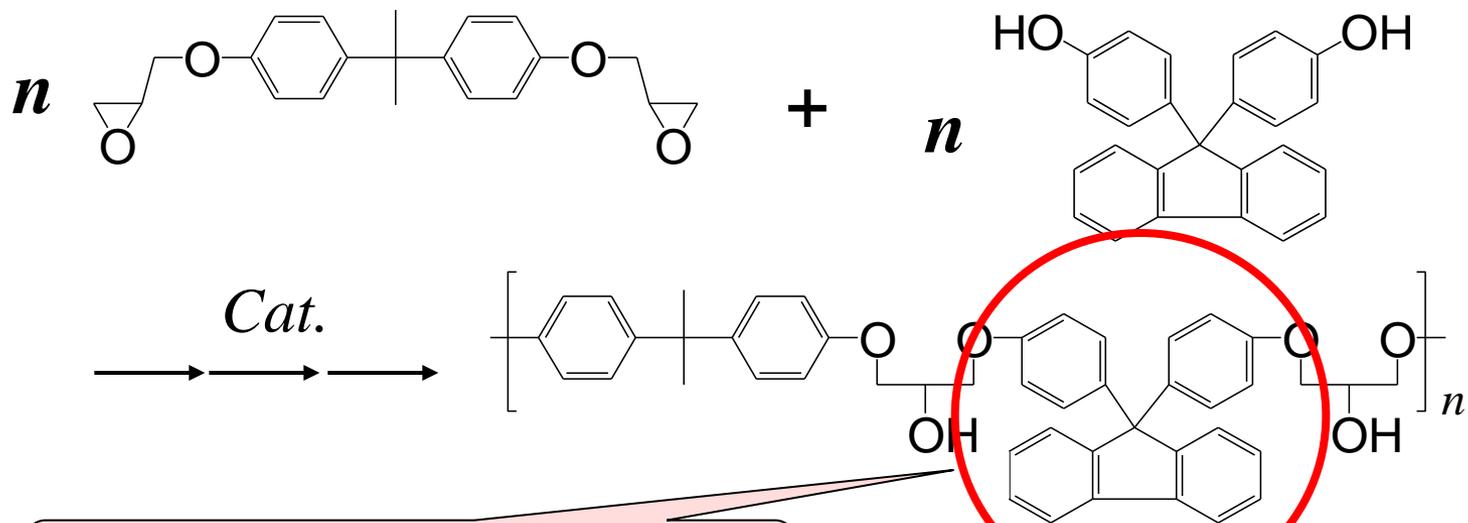
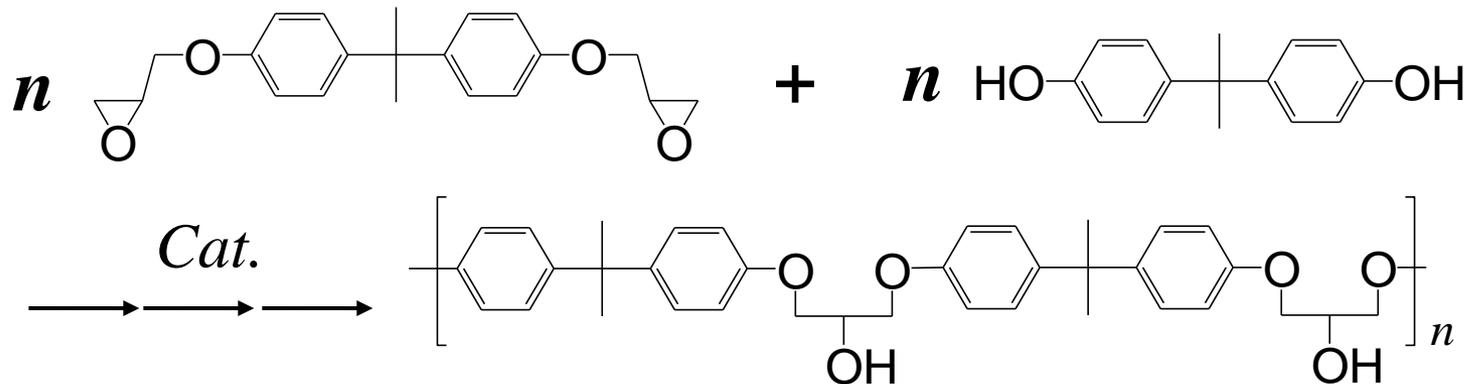
・平板を量産しておき、後で所望の形状に賦形できる

熱可塑性エポキシFRPへの応用例 ～医療・福祉用品への展開③～



・現場で技術者が形状を微調整できる

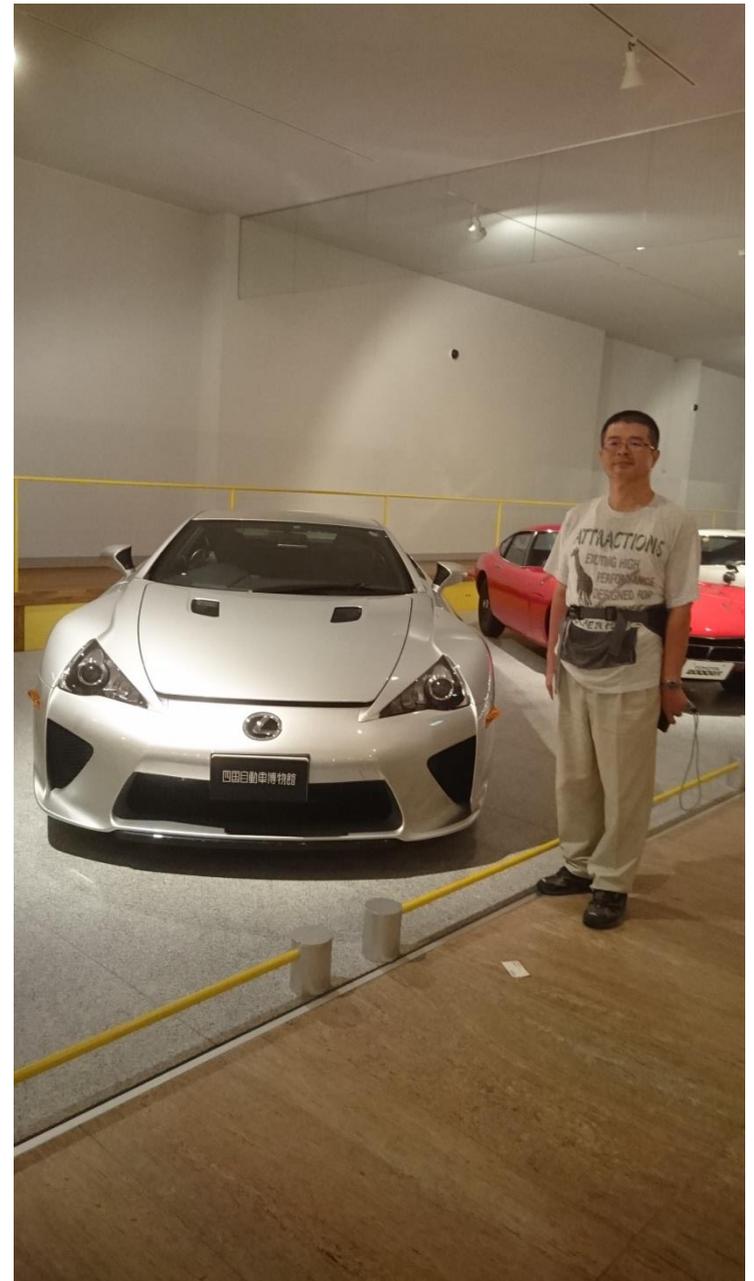
樹脂の高耐熱化



剛直な骨格を導入

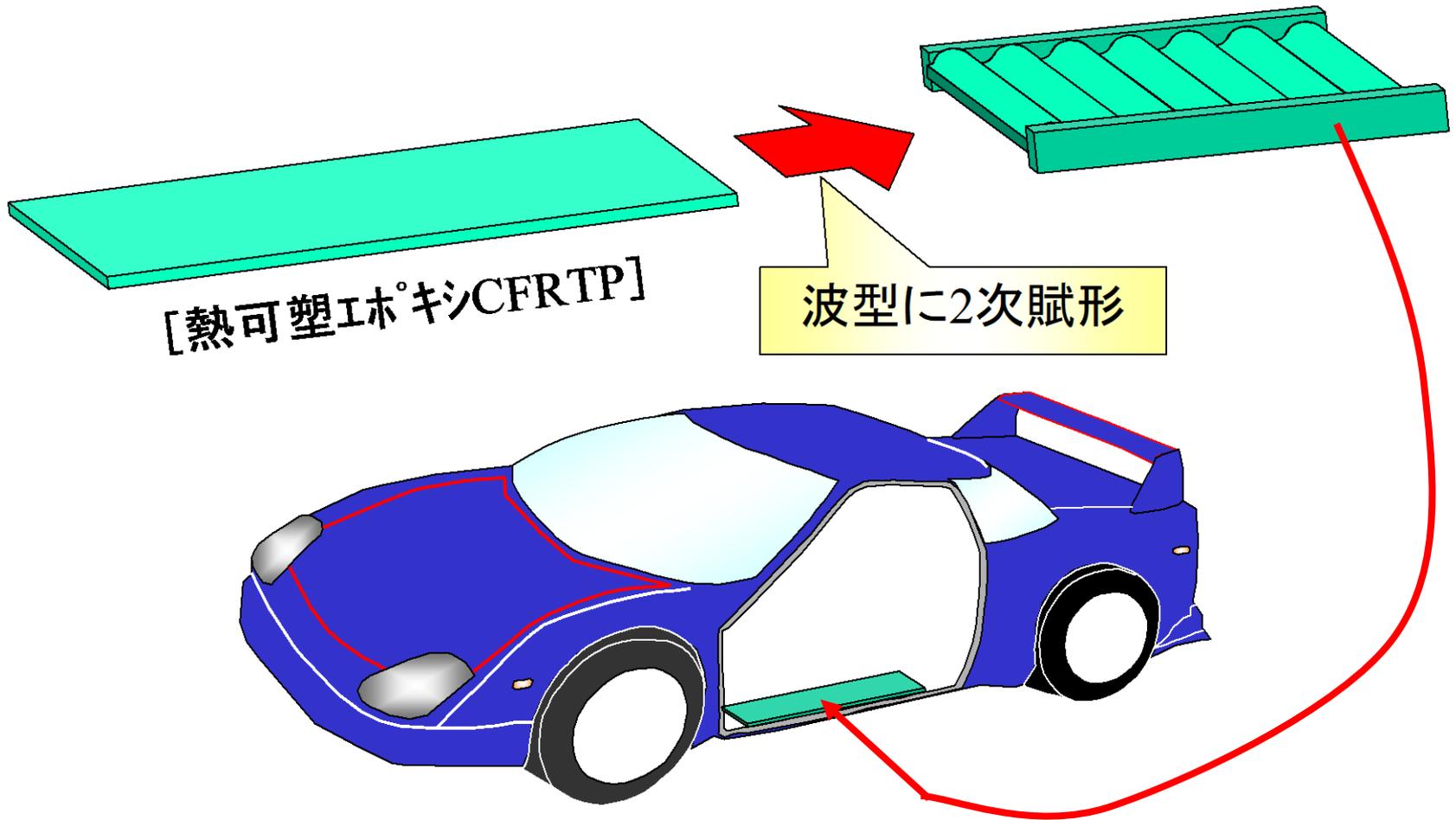
熱可塑性エポキシ、
トヨタ自動車に採用される!

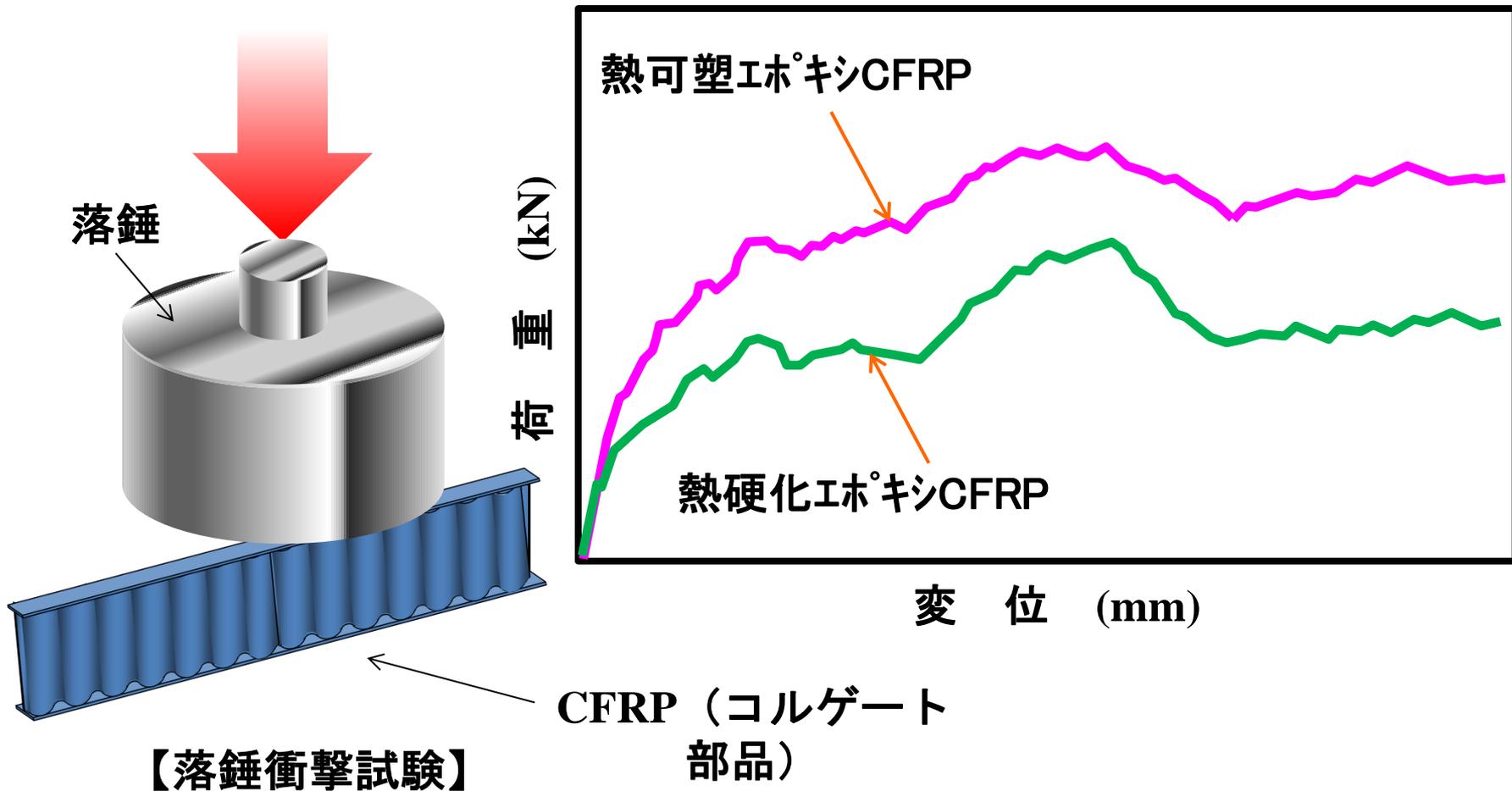






自動車用安全部材として



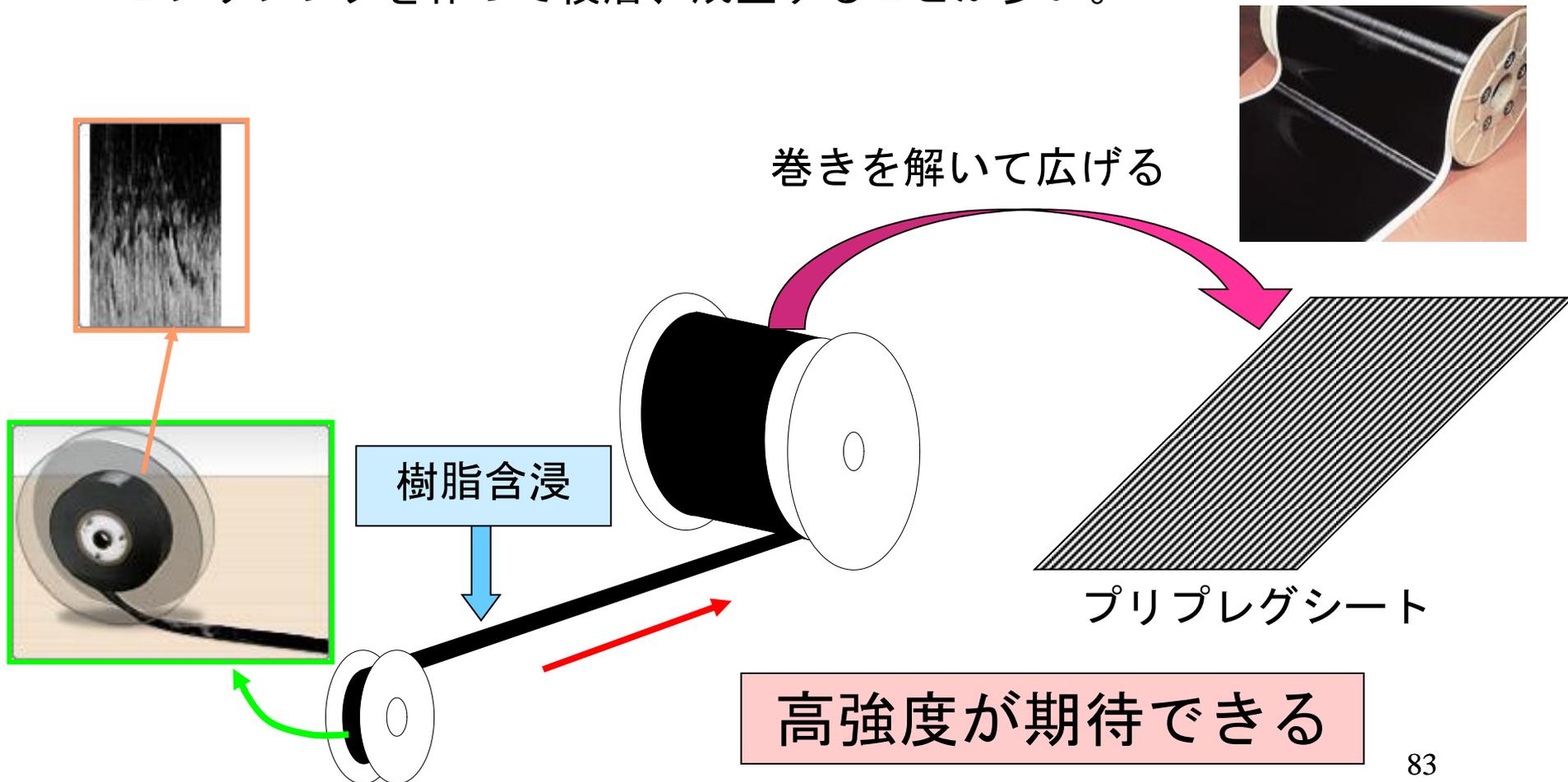


熱可塑エポキシCFRPの高い衝撃エネルギー特性

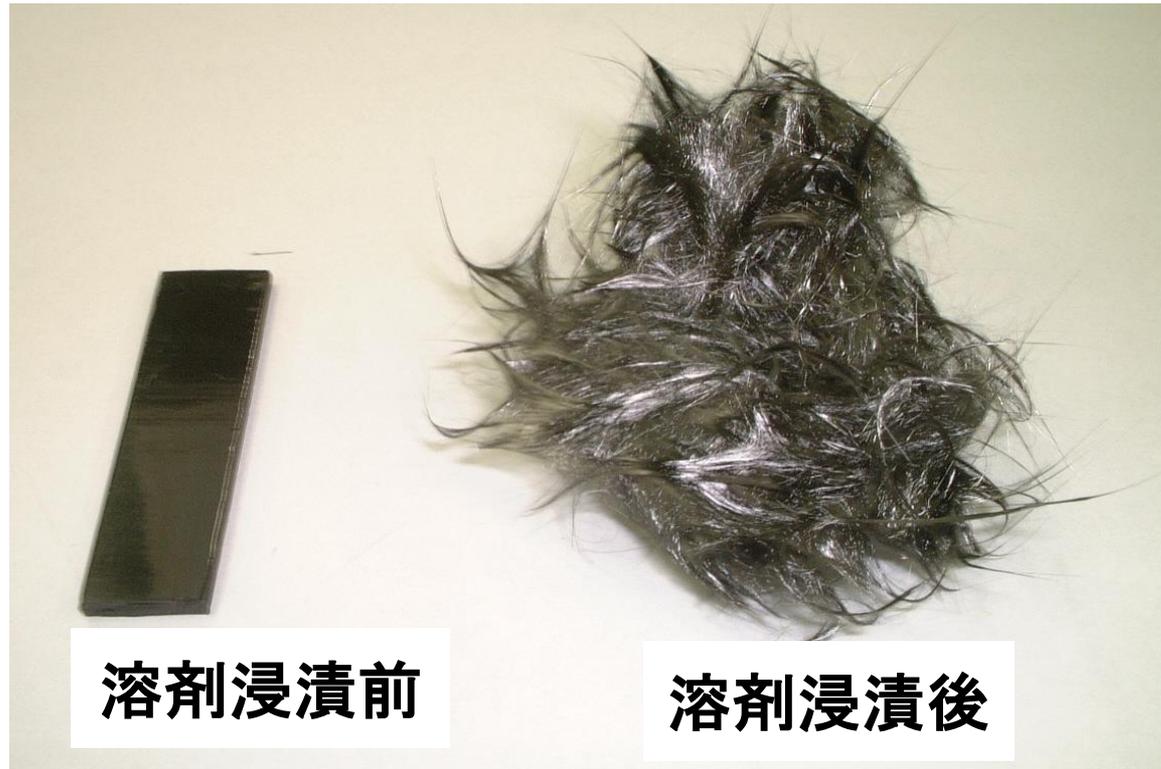
熱可塑エポキシCFRPでできたコルゲート部品は破壊する時に非常に大きなエネルギーを吸収できるため、レクサス「LFA」のサイドメンバー内に側突衝撃吸収部材として搭載され、ドライバーや搭乗者の安全保護に一役買っている。

UD方式の検討

- UDとはUni-Directionalのことで、カーボンファイバーが同一方向に並んだ材料のことを指す。
- プリプレグを作って積層、成型することが多い。

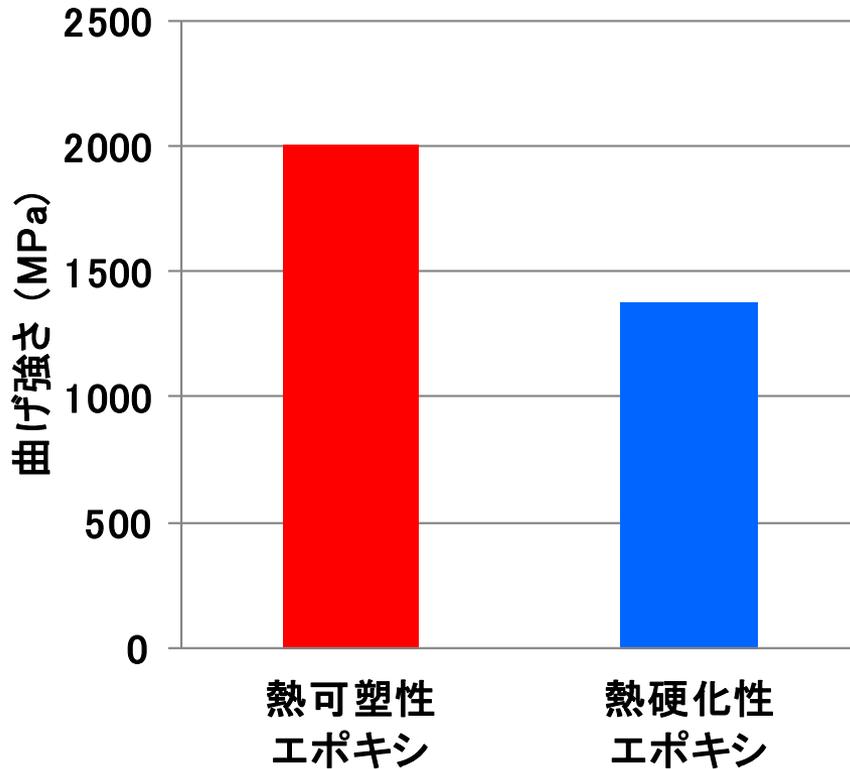


高い繊維含有率

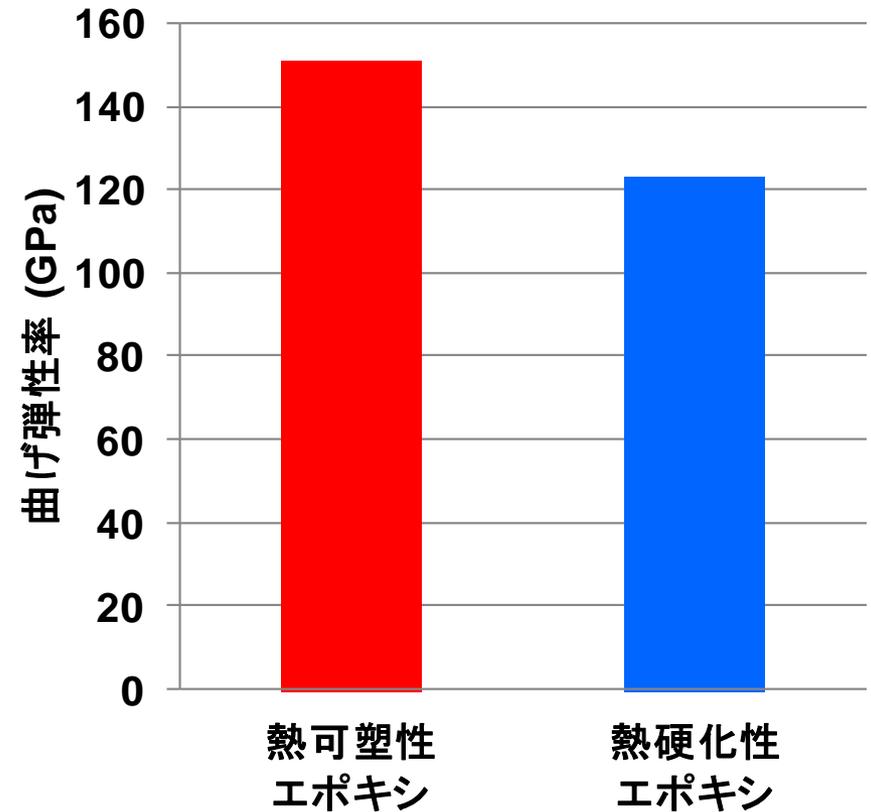


繊維含有率=75 wt.% (= 67 vol.%)

曲げ試験結果 (1)



曲げ強さ



曲げ弾性率

曲げ試験結果（2）



熱可塑性エポキシ

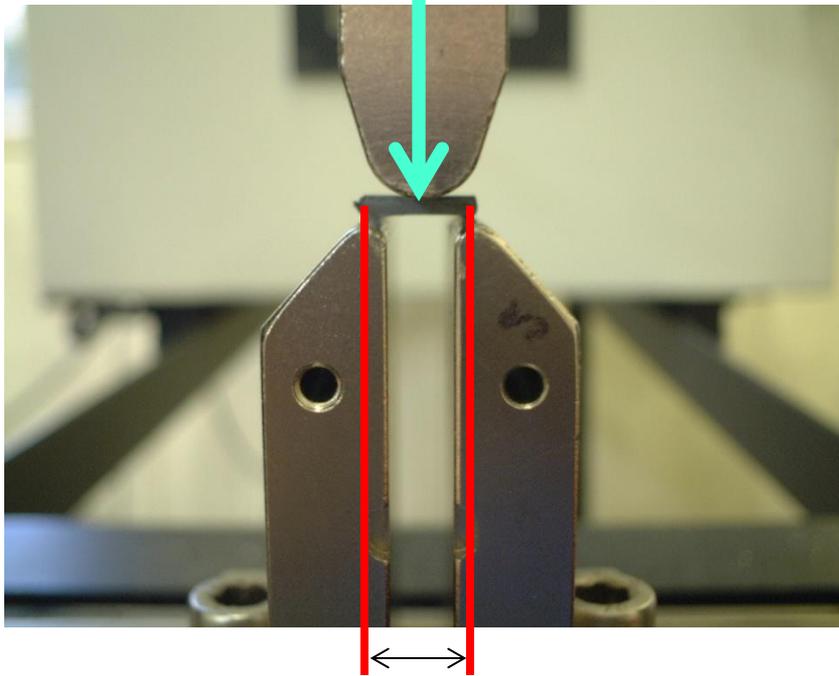


熱硬化性エポキシ

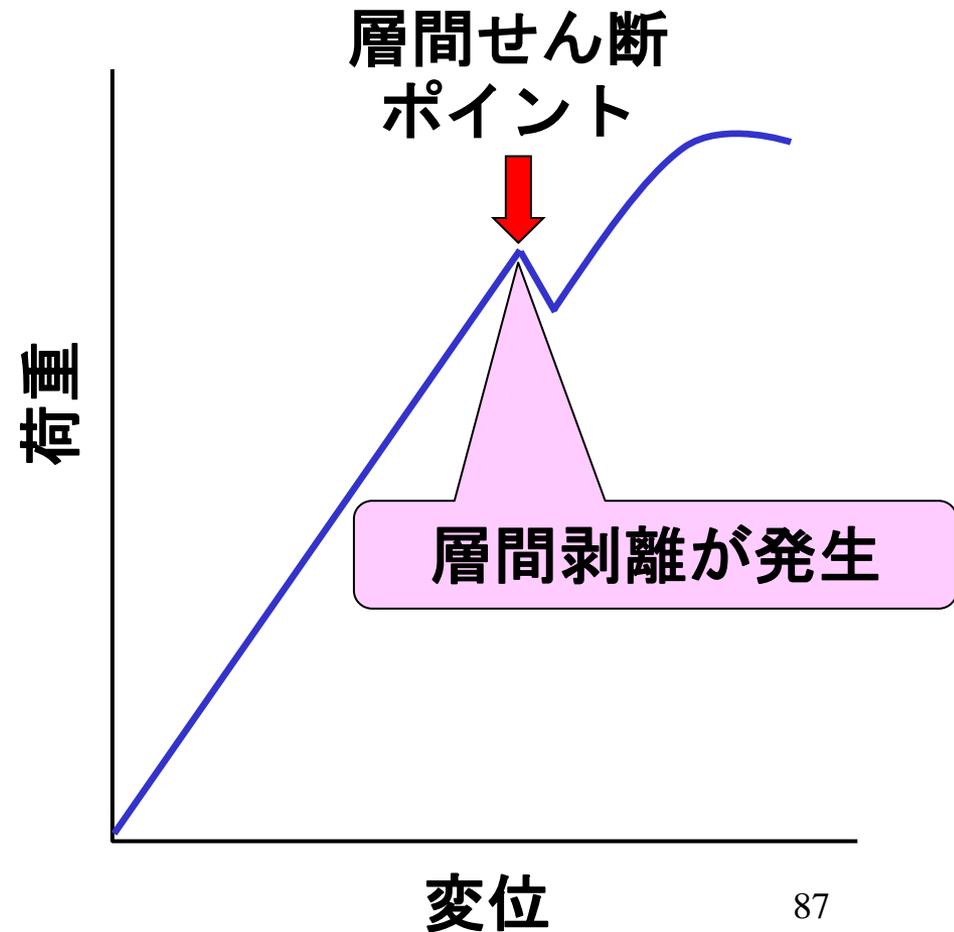
熱硬化性エポキシCFRPは層間剥離が起っていた

層間せん断試験 (ILSS)

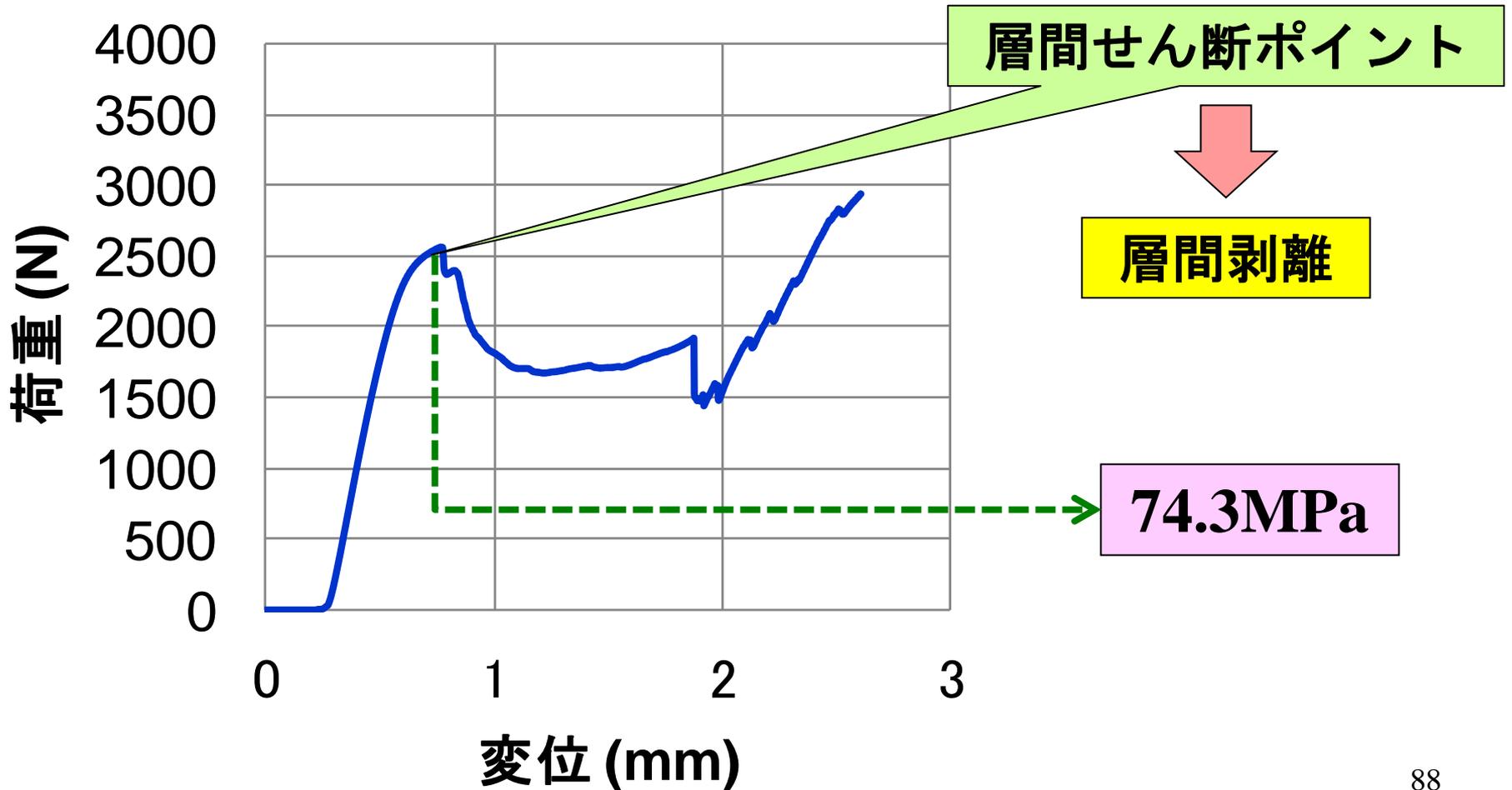
1 mm / min



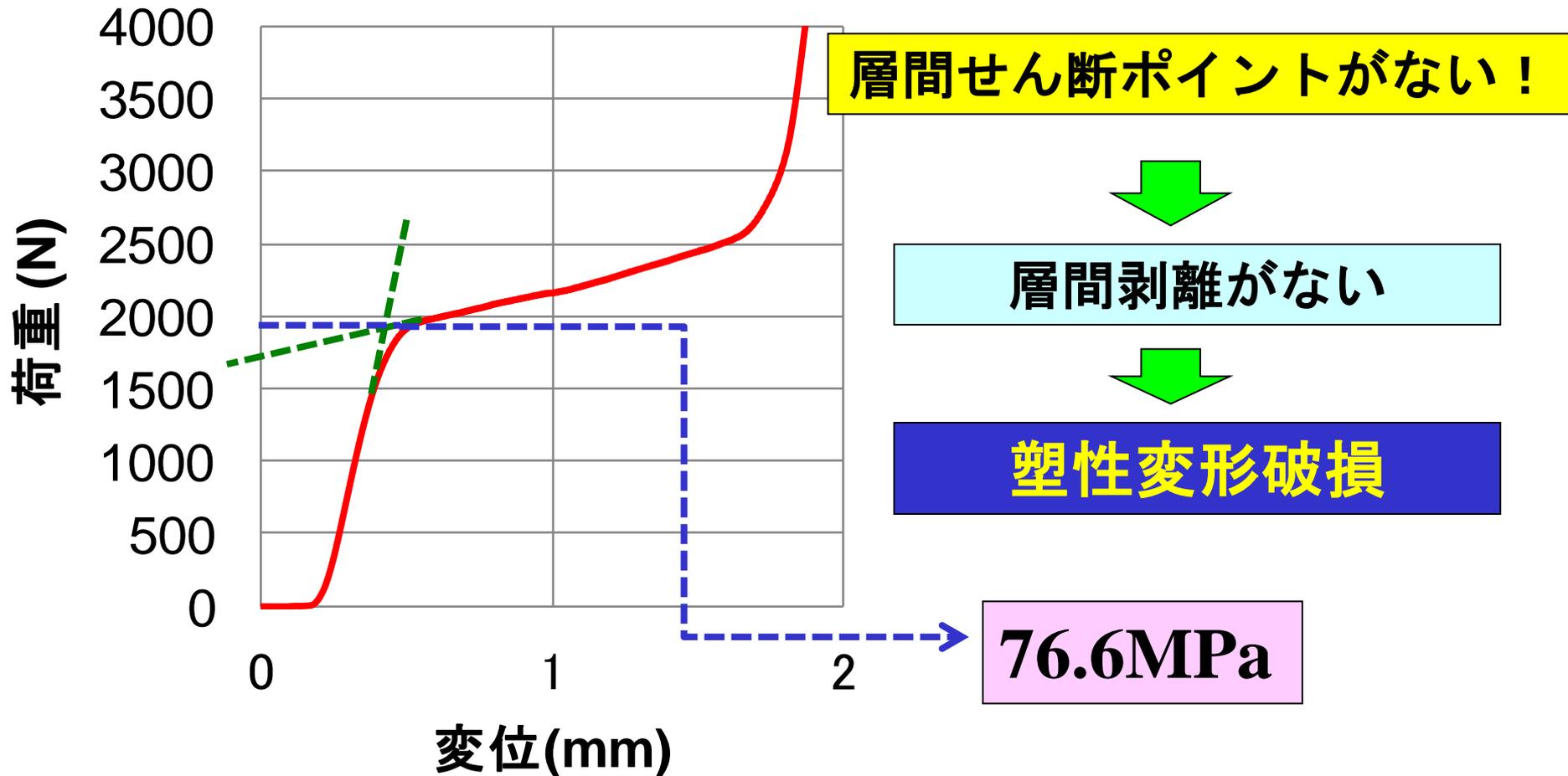
10 mm



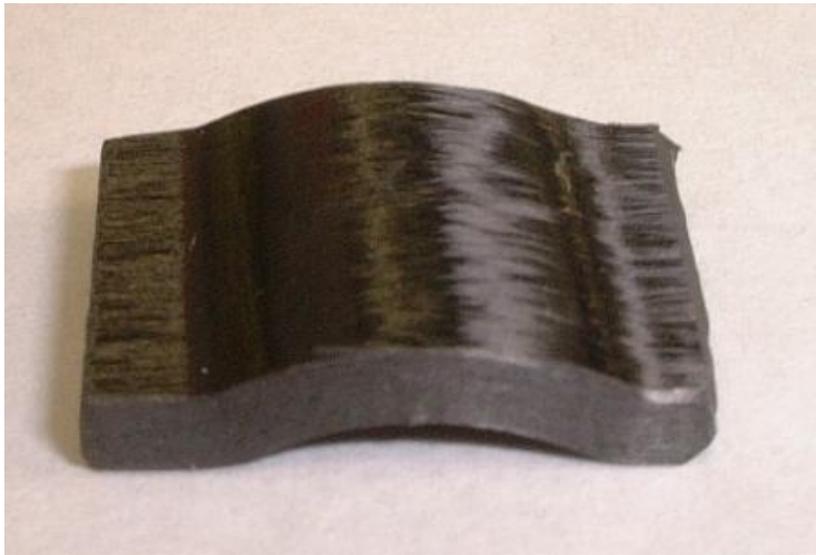
層間せん断試験結果（熱硬化性エポキシ）



層間せん断試験結果（熱可塑性エポキシ）



層間せん断試験後の試験片

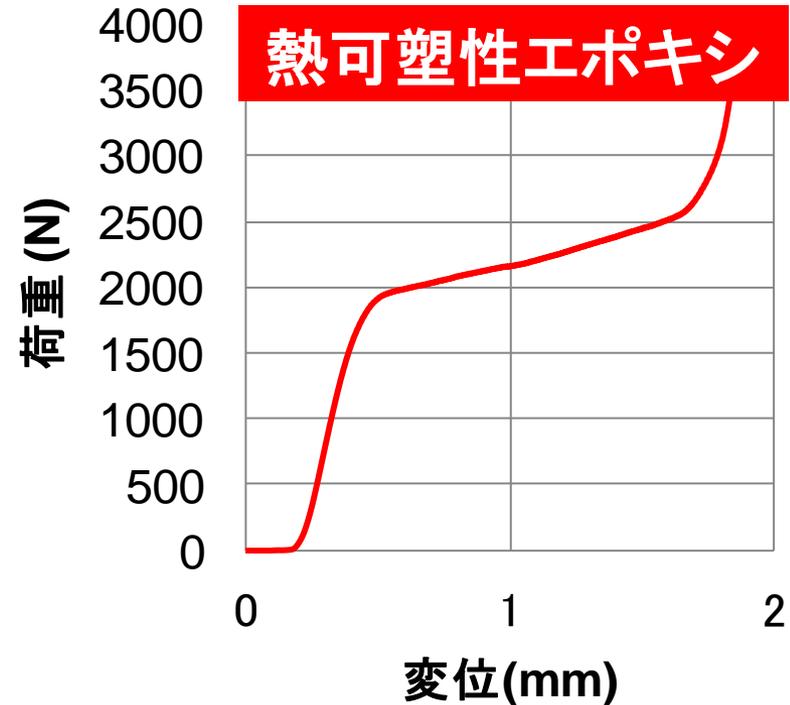
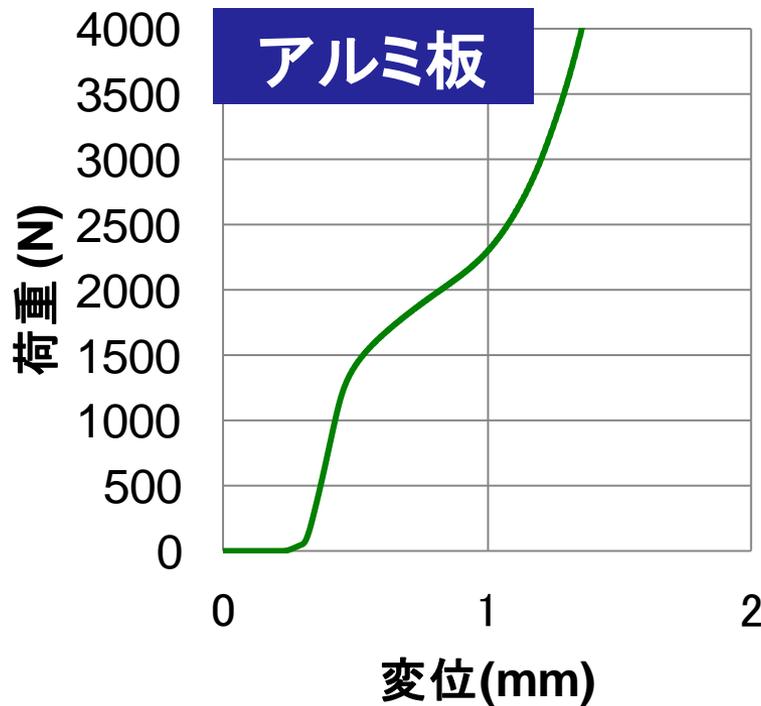


熱可塑性エポキシ



熱硬化性エポキシ

アルミニウム板との比較



↑ **類似!** ↑

高靱性な材料!

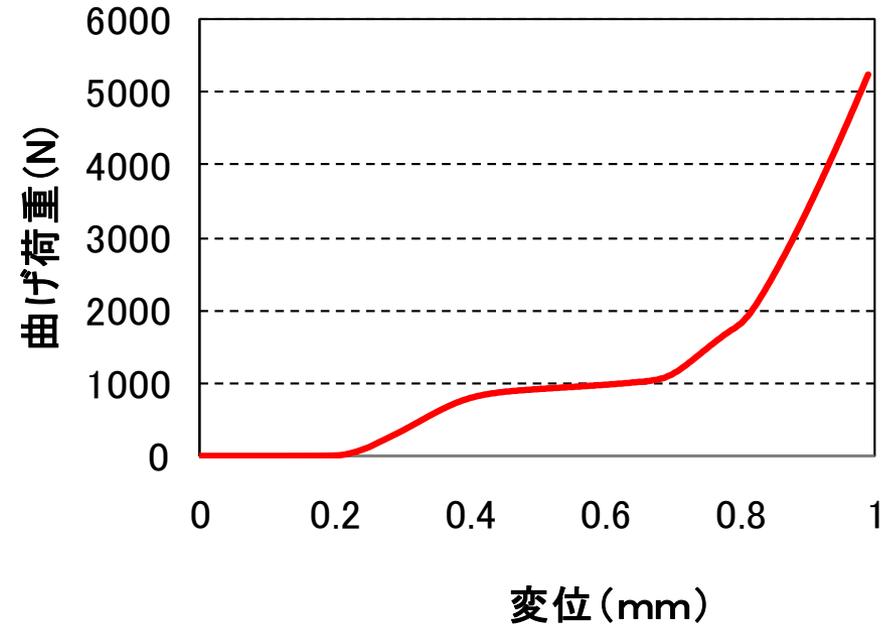
熱硬化になっても・・・

硬化促進剤を変更 → 熱可塑性エポキシの特長を維持したまま熱硬化性に!!

表1 物性試験結果(樹脂のみ)

サンプル	熱硬化性 触媒使用	熱可塑性 エポキシ
曲げ強度(Mpa)	100.52	105.64
曲げ弾性率(Mpa)	2303	2618
曲げひずみ(%)	6.44	5.86
破壊靱性強度 (K1C, Mpa・m ^{1/2})	2.2	2.0
Tg(DSC, °C)	110	96

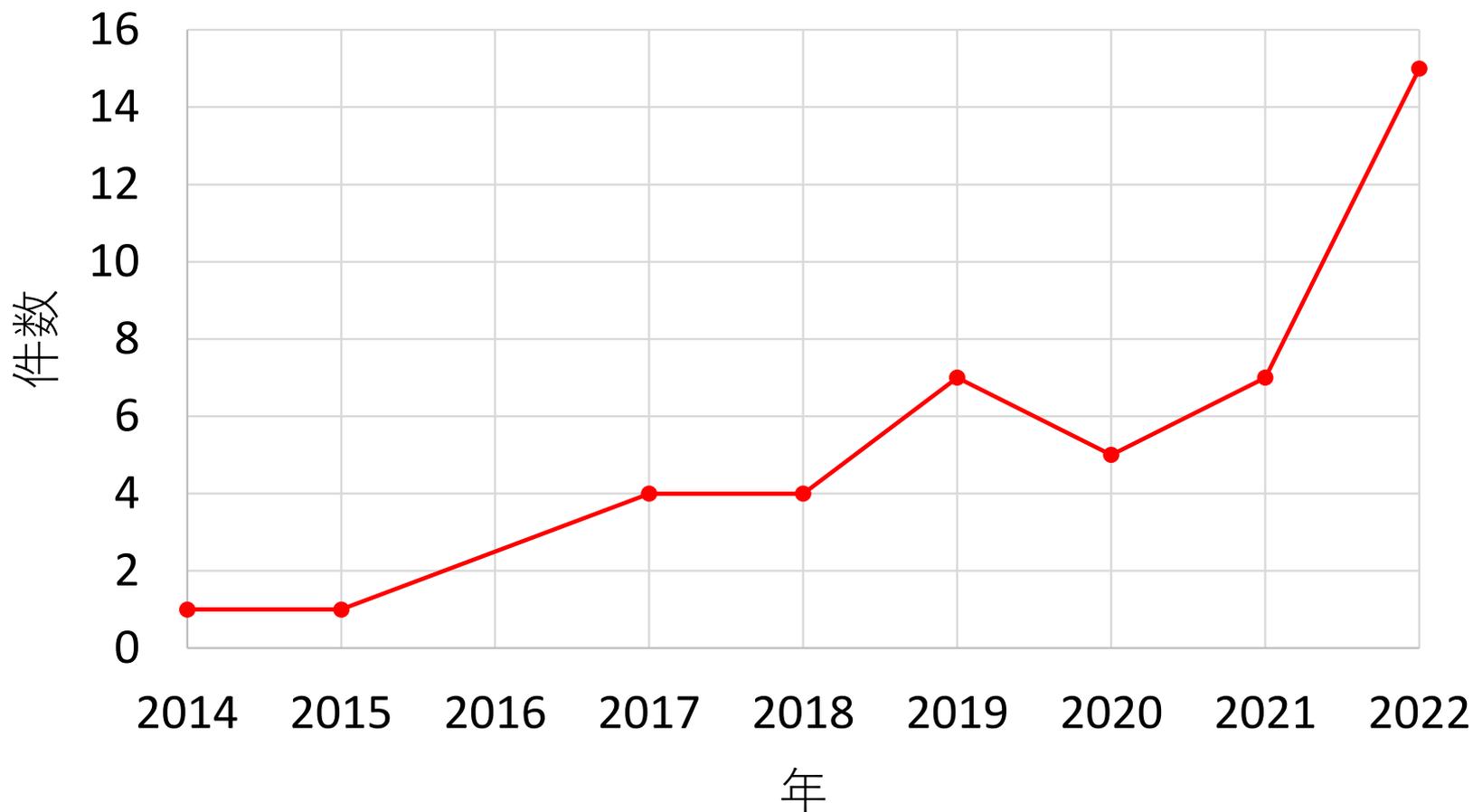
図1 層間せん断試験(UD-CFRP)



塑性変形破損

最近の話題

『熱可塑性エポキシ』をキーワードとして 検索して出て来た特許の件数



鋼とAlの熱応力を吸収、強度が2倍の構造用接着剤

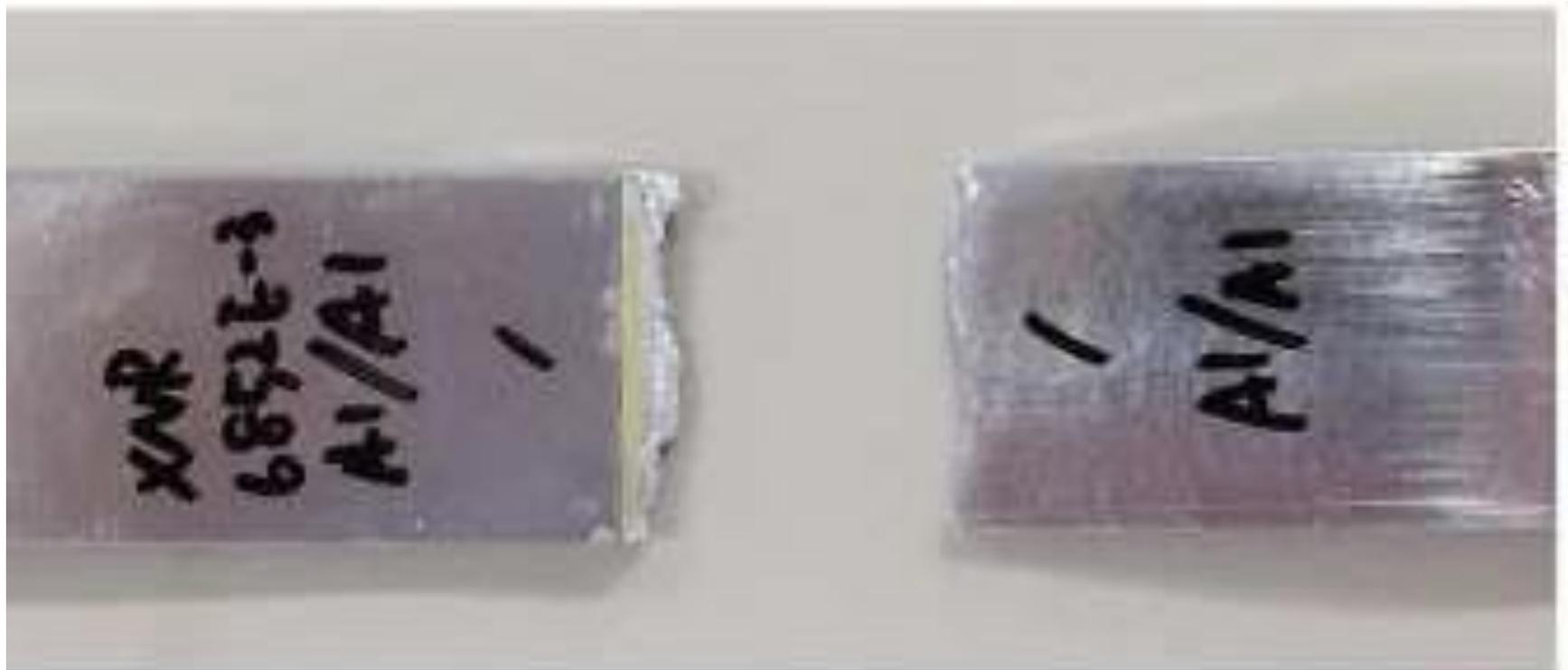
(日経xTECH 2018/12/13)

異種材料接着向け高靱性熱硬化性エポキシ接着剤

特性	単位	新しい接着剤 (高靱性熱硬化性エポキシ接着剤)	汎用接着剤
組成		一液	一液
引張強度	Mpa	55	63
ヤング率	MPa	2900	3100
伸び率	%	30以上	3
線膨張係数	ppm	73	55
ガラス転移点温度	°C	100	140
接着強度(LSS)	Mpa	49	20

測定限界を超える値！

現在存在する接着剤の中で、最高か、それに近い強度！



日経xTECH 2018/12/13

A1同士の接着継ぎ手に引張せん断試験を行った後の試験片

A1自体が破断（母材破断）



材料破壊モード

母材の強度を超える段階に到達！



日経xTECH 2018/12/13

接着剤硬化物に引張試験を実施した後の試験片

中心部が白く変色した、いわゆるクレーズを生じており、
且つひずみの測定限界を超える塑性変形となった

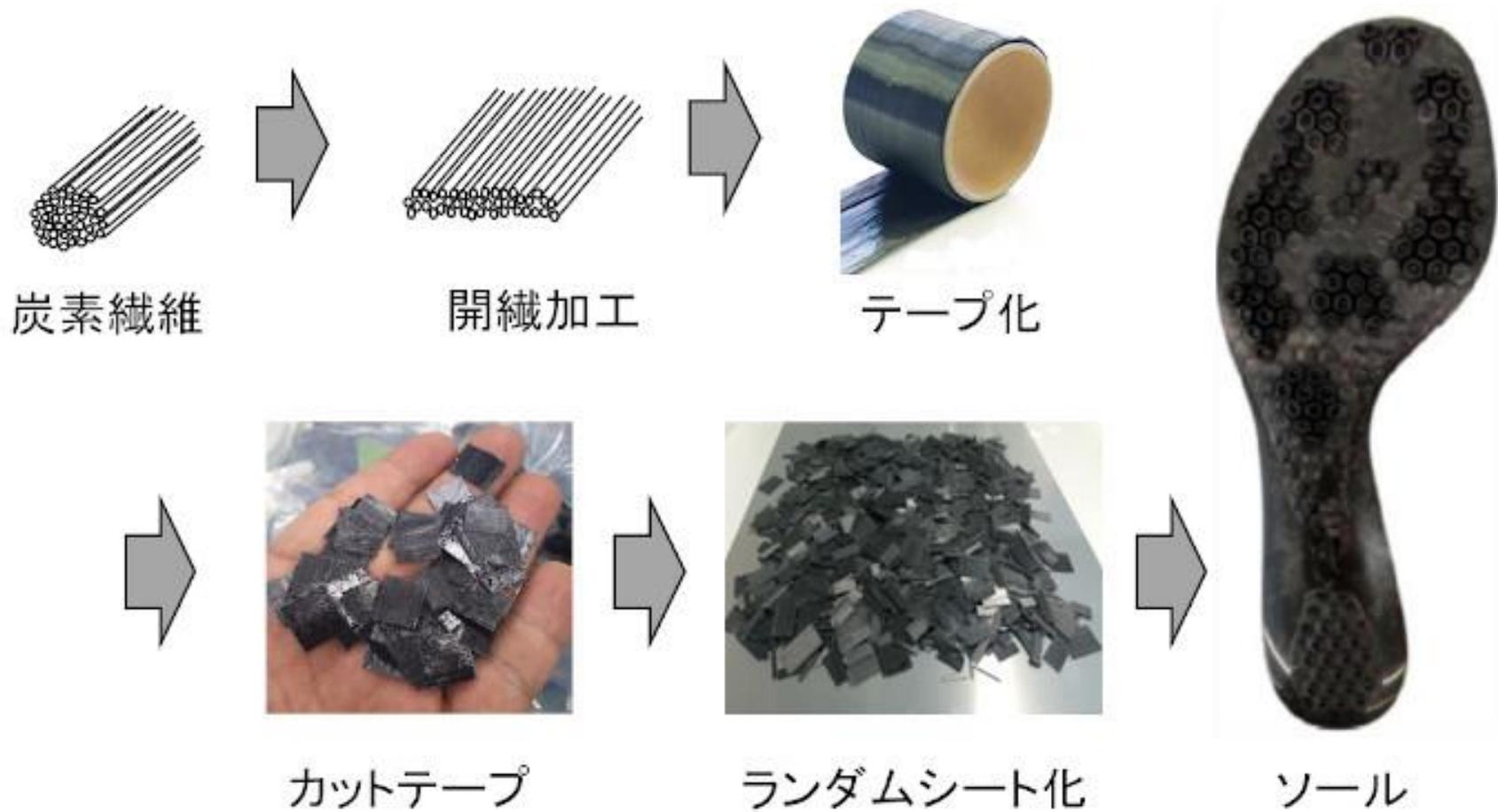
熱硬化性でありながら、
ベースが熱可塑性エポキシであるため

スポーツシューズへの応用



金沢工業大学HP

アシックス スパイクピンのない
陸上スプリントシューズ
「METASPRINT（メタスプリント）」



金沢工業大学HP

まとめ

熱可塑性エポキシ重合物は、

- 強度、耐衝撃性、耐破壊性に優れていた。

熱可塑性エポキシを利用したFRPは、

- 強度、耐衝撃性、耐破壊性、耐薬品性が良好であった。
- 2次賦形が可能であった。
- 樹脂部分は有機溶剤に溶解し、これまで難しかったFRPのリサイクル、リユースへの可能性が高まった。